

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.



09/725,934 Q61635  
Filed November 30, 2000  
Darryl Mexic  
(202) 293-7060  
of 9

日 本 国 特 許  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年11月30日

RECEIVED

MAY 10 2001

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第341071号

Technology Center 2600

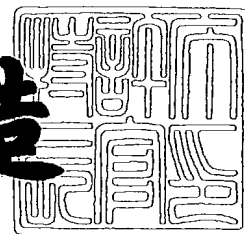
出 願 人  
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2000年10月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3088843

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33580

【提出日】 平成11年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/510

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 野村 秀昭

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 石川 隆利

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100073874

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 萩野 平

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100066429

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 深沢 敏男

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100093573

    【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カラー画像形成方法及びカラー画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取ったのち、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取り、読み取った第一及び第二の画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、該第一及び第二の画像情報の読み取り操作の中間において該感光材料を乾燥することを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項 2】 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料がポリエステルを主成分とする支持体を有することを特徴とする請求項 1 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 3】 第一及び第二の画像情報から変換して得られた電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に画像処理を施し、画像処理されたデジタル画像情報をプリンターに出力することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 4】 第一画像情報が、感光材料の裏面側から読み取った裏面側感光層に記録された画像情報と感光材料の表面側から読み取った表面側感光層に記録された画像情報の 2 種類の画像情報からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 5】 感光材料に施す現像処理が黑白現像処理であり、第二画像情報が、感光材料の裏面側感光層、表面側感光層及び両感光層に挟まれた中間感光層の 3 層にそれぞれ記録された画像の重畳画像から読み取った画像情報であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 6】 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施す現像処理部と、得られた画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取る第一画像情報読み取り部と、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取る第二画像情報読み取り部と、読み取った第一及び第二の画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換する演算処理部とを有する画像形成装置におい

て、該第一及び第2の画像情報読み取り部の中間に該感光材料を乾燥する加熱乾燥部を設けてたことを特徴とするカラー画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撮影済みのハロゲン化銀カラー感光材料から簡易かつ迅速にカラー画像をえる方法に関する。より具体的には、撮影済みのハロゲン化銀カラー感光材料のラチチュードを維持し、かつ彩度に優れた画像が得られるカラー画像形成方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

カラー写真市場では、撮影済みのカラー感光材料（以後カラーフィルムとも呼ぶ）を現像所で現像処理し、得られた画像を印画紙にプリントしてカラープリントを得るいわゆるカラーフィルム・ペーパーシステムが通常行われている。カラー写真市場に見られる近年の動向として、（1）現像サイトの分散化、すなわち写真店などの店頭からカラーフィルムを集めて現像し、できあがったカラープリントを写真店経由で顧客に渡す従来の集約型の大型現像所（大ラボ）から、店頭で顧客のフィルムを現像してその場でカラープリントを渡す店頭現像所（ミニラボ）への分散化の動きと、（2）デジタル写真画像の普及、すなわち写真画像をデジタルに扱うデジタルミニラボの出現によって、撮影したフィルムの画像の電子記録化や電子的に記録されたデジタル画像ソースからのプリントサービスの普及傾向が顕著となりつつある。しかしながら、上記（1）に関しては、ミニラボによる現像サイトの分散化によってカラーフィルムを顧客から受け取ってから出来上がりプリントを渡すまでの時間は著しく短縮されたことも事実であるが、なお30分程度を要し、その中でもフィルムの現像には10分以上を要しているのが現状である。その上現像処理液を扱うので、メンテナンスに手間がかかり簡易化の余地は少ない。また、上記（2）に関してはフィルム情報のデジタル化サービスには、時間がかかり（たとえば数日も）、またサービス拠点も限られている。

そのため、現在のカラーフィルム・ペーパーシステムでは得られない、格段の時間及び簡易性と、それに加えてカラーフィルムを現像処理して得られたカラー画像とそのデジタル化画像情報の相互変換が迅速、簡便に行えるシステムの実現が望まれている。

## 【0003】

このニーズにこたえる方法として国際出願WO98/19216及び98/25399号では、カラーフィルムを黑白現像し、得られた画像を反射光と透過光で走査して読み取ったそれぞれの画像情報からカラー画像を構成させる方法が開示されている。この方法では、カラーフィルムを搬送させながら現像液と接触させ、そのまま順次走査読み取りを行うので、画像読み取り精度が不十分で、画像情報のノイズが大きいという問題をもっている。また、処理時間がかかり、処理性能の変動も大きい。

## 【0004】

一方、特開平6-266166号及び同6-295035号公報では、カラーフィルム中に反射層を設けて読み取り精度の改善を図る改良方法が開示されている。しかしながら、開示された方法の実施のためには、市場に流通している汎用フィルムが適用できないという欠点をもっており、実用的ではない。

また、特開平9-146447号、同9-204031号公報には、現像主薬を内蔵したフィルムを加熱現像して得られた画像から走査読み取りによってデジタル画像情報を得る方法が開示されている。この方法は、迅速かつ単純化された現像処理という点では解決されているが、前記米国特許と同様に汎用フィルムが適用できないという欠点が解決されていない。

## 【0005】

これらに対して特開平11-52528号公報には、発色現像後漂白処理を行うことなく画像の走査読み取りを行ってデジタル画像情報を得る方法が開示されている。この方法は、現像処理が迅速かつ単純化されており、しかも汎用フィルムに適用できる方法であり、上記の両面の欠点は改善されている。しかしながら、近年はレンズ付きフィルム（すなわち「写ルンです」など）などの固定露出カメラが普及して、撮影対象となる広範囲の露光域に対して露出を制御しないカメ

ラが多くなっている。そのため、カラーフィルムの方で広い撮影領域をカバーできる広いラチチュードを維持することが必要となっているのが現状であり、そのようなオーバー露光やアンダー露光条件に対しては、この開示技術では十分に対応できていない。

#### 【0006】

以上に述べたように、簡易でかつ迅速であって、画像情報のデジタルな取り扱いにも対応できて、彩度や広いラチチュードなど凡用のカラープリント並の画像品質を具備するカラー画像形成システムが、市場から求められていながら、十分にそれに応えていないのが現状である。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

発明の目的は、以上に述べた市場の要請に応える手段を提示することである。すなわち、撮影済みカラーフィルムからデジタルカラー画像情報を簡易かつ迅速に得る画像形成方法を提示することである。

本発明のさらなる目的は、上記に加えてカラーフィルムの撮影ラチチュードを維持してオーバー露光にも実用的な彩度を有するカラー画像が得られる画像形成方法を提示することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者たちは、上記の目的を達成するために現像処理の簡易迅速化と画像読み取り精度の向上の両面から鋭意検討の結果、以下の方法と装置によって発明の目的を達成することができた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

#### 【0009】

1. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取ったのち、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取り、読み取った第一及び第二の画像情報を電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、該第一及び第二の画像情報の読み取り操作の中間において該感光材料を乾燥することを特徴とするカラー画像形成方法。



【 0 0 1 0 】

2. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料がポリエステルを主成分とする支持体を有することを特徴とする上記 1 に記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 1 1 】

3. 第一及び第二の画像情報から変換して得られた電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に画像処理を施し、画像処理されたデジタル画像情報をプリンターに出力することを特徴とする上記 1 又は 2 に記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 1 2 】

4. 第一画像情報が、感光材料の裏面側から読み取った裏面側感光層に記録された画像情報と感光材料の表面側から読み取った表面側感光層に記録された画像情報の 2 種類の画像情報からなることを特徴とする上記 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 1 3 】

5. 感光材料に施す現像処理が黒白現像処理であり、第二画像情報が、感光材料の裏面側感光層、表面側感光層及び両感光層に挟まれた中間感光層の 3 層にそれぞれ記録された画像の重畳画像から読み取った画像情報であることを特徴とする上記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 1 4 】

6. 感光材料に施す現像処理がカラー現像処理であり、第二画像情報が、感光材料の裏面側感光層と表面側感光層に挟まれた中間感光層に記録された画像から読み取った画像情報であることを特徴とする上記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 1 5 】

7. 感光材料に施す現像処理がカラー現像処理であり、第一画像情報が、感光材料の裏面側から読み取った裏面側感光層に記録された画像情報又は表面側から読み取った表面側感光層に記録された画像情報のいずれか一方であり、第 2 画像情報が上記裏面側及び表面側の感光層に記録された画像のうち第一画像情報の読み取りが行われなかった画像から読み取った画像情報と中間感光層に記録された画像から読み取られた画像情報の 2 種類の画像情報からなることを特徴とする上記

1～3のいずれか1項に記載のカラー画像形成方法。

【0016】

8. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施す現像処理部と、得られた画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取る第一画像情報読み取り部と、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取る第二画像情報読み取り部と、読み取った第一及び第二の画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換する演算処理部とを有する画像形成装置において、該第一及び第二の画像情報読み取り部の中間に該感光材料を乾燥する加熱乾燥部を設けてたことを特徴とするカラー画像形成装置。

【0017】

9. 第一及び第二の画像情報読み取り部の中間に該感光材料を乾燥する加熱乾燥部を設けてあり、かつ第一及び第二の画像情報の少なくとも一方が複数の画像情報からなり、前記感光材料を停止させて画像を読み取るために、前記画像情報読み取り部の上流にリザーバーを設けてたことを特徴とする上記8に記載のカラー画像形成装置。

【0018】

上記の1～9項に述べた本発明の方法の特徴は、(1)まず撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施して、各感光層(R, G, B感光層)にそれぞれ画像を形成させ、(2)ついで、画像スキャナーによって一つ以上の感光層の画像の画像要素を反射光を光電的に読み取って電氣的な画像情報(第一画像情報と呼ぶ)を得たのち、別の感光層を含む一つ以上の感光層の画像の画像要素を反射光を光電的に読み取って電氣的な画像情報(第二画像情報と呼ぶ)を得て、(3)次いで、得られた第一及び第二の画像情報を演算処理して電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報を得る画像形成方法において、第一画像情報の読み取り操作と第二の画像情報の読み取り操作の中間において現像済み感光材料を加熱乾燥することである。

【0019】

カラー感光材料は、処理液などによって濡れている状態ではカプラーを含んだ微小油滴の分散物が感光層中に分散しており、その光散乱のために非画像部の表

面層の反射が大きいので、反射光で読み取るときには非画像部と画像部との識別性が向上して精度のよい画像読み取りが可能となる。カラー感光材料を乾燥すると光散乱はなくなり、非画像部の透明度が増加するので、透過光で読み取ったときの非画像部と画像部との識別性が高まる。本発明は、この画像層（感光層）の乾湿による光学特性変化を巧みに利用して画像読み取り精度を高めたことが特徴である。

## 【0020】

すなわち、反射光の読み取り精度が高い条件で表面側及び裏面側の両方又は少なくとも一方を第一画像情報として読み取り、次いで感光材料を加熱乾燥して透明度を高くしたのち、透過光の読み取り精度が高い条件で少なくとも中間感光層の画像を第二画像情報として読み取って、それを演算処理によって変換して電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報を得る方法であって、感光層の乾湿と読み取り方法を組み合わせたこの方法の効果は、画像情報の読み取り精度の向上、画像の彩度の改善及び工程の迅速化に現れる。また、広い露光域にわたって読み取り精度が維持されるために、「写ルンです」など露出固定カメラ／フィルムで撮影するとき起こりがちな露出過度の画像の画質の救済にとくに効果大きい。

## 【0021】

本発明を適用できるカラー感光材料にはとくに制約はないが、第一画像情報読み取りの後の加熱乾燥を強化して急速乾燥しても十分耐えられるようにポリエステル支持体を有する感光材料であることが好ましい。

## 【0022】

本発明のカラー画像形成方法によって得られる電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報は、カラープリント、インクジェット、磁気や光記録手段など任意の画像手段に出力することができる。

とりわけ、このデジタル画像情報に、さらに画像処理を施して画像品質特性の向上、画像の修飾などの画像加工を施したのち、画像処理したデジタル画像情報を上記の画像出力手段に適用すると、発明の効果をとくに発揮させることができる。

## 【0023】

画像情報の読み取りには、感光材料を搬送させながら、搬送方向に直角に配したラインセンサーによる走査読み取り方式でも、画像フレーム全体を同時に読み取るエリアセンサーを用いる読み取り方式でもよい。後者の場合には、とくに画像読み取り中に読み取り部分のフィルムの搬送を一時停止できるように搬送部分にリザーバーを設けた装置が用いられる。また、リザーバーを設けることによって、例えば中間感光層に形成されたマゼンタ色素画像と支持体側の赤感光層に形成されたシアン色素画像をそれぞれ読み取りセンサーの感色性を変えて一つの画像読み取り装置で読み取ることもできる。

#### 【 0 0 2 4 】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明するが、その前に本発明で用いている用語について若干の説明を加えておく。

以下の本発明の画像形成方法の記述においては、本発明に用いる現像に対して、カラー写真市場において通常用いられている現像を標準現像と呼ぶこととする。カラー写真市場では、各現像所が各社の製品（カラー感光材料）を受け入れて世界的に実質的に共通な現像処理方法で現像処理する。例えば、カラーネガフィルム処方がCN 1 6系（富士写真フイルム（株）の指定処方）、C 4 1系（米国イーストマンコダック社の指定処方）、CNK 4系（コニカ（株）の指定処方）である。これらが、処理名（商品名）は異なっても、国際的な標準処理と考えられている。これが標準現像の内容である。

#### 【 0 0 2 5 】

一般に「現像処理」には、撮影済みの感光材料を、現像し、像を固定し、安定な画像を得る一連の工程を指す広義の「現像処理」と、その中の現像工程を指す狭義の「現像処理」があるが、本発明では「現像処理」は、原則として後者すなわち狭義の「現像処理」を指す。広義の「現像処理」には、「カラーフィルムの現像処理」と記述することとするが、前後関係から明らかな場合には広義の「現像処理」も「現像処理」と呼ぶこともある。

さらに、以下の説明においては「現像処理」と「画像処理」という、内容の異なる2つの「処理」を、「処理」と呼ぶが、混乱を招くおそれのある場所では、

それぞれ「現像処理」、「画像処理」と区別して表現する。

#### 【0026】

さて、以上を前置きとしてつぎの順序で本発明の具体的な説明に入る。

1. 本発明の画像形成方法の工程の流れ
2. 現像処理
3. 加熱乾燥
4. 画像の読み取り
5. 本発明に用いるカラー感光材料及び関連する補足説明

#### 【0027】

1. 本発明の画像形成方法の工程の流れ

まず、本発明の方法の流れの概要を図によって説明する。図1は、本発明の方法の工程の流れを模式的に示したブロック図である。

図1において、フィルム処理及び画像読み取り部110は、現像部111と反射光を用いる第一画像情報読み取り部112と、加熱乾燥部113と、透過光を用いる第二画像情報読み取り部114からなる。カラーフィルムFは、画像形成装置の装填されてフィルム処理及び画像読み取り部110に搬送され、現像処理部111で現像処理が行われ、各感光層（R、G、B感光層）のそれぞれに画像が形成される。ついで、第一画像情報読み取り部112において表面側及び裏面側感光層の少なくとも一方の画像の画像要素を反射光方式の画像スキャナー（図示しない）が光電的に読み取って第一画像情報が得られる。第一画像情報の読み取り後のカラーフィルムFは、加熱乾燥部113において乾燥が施されて非画像部が透明化されて透過濃度の低減がなされる。非画像部の透明化によって透過濃度の画像コントラストが向上したカラーフィルムFは、第二画像情報読み取り部114において透過光方式の画像スキャナー（図示しない）によって残りの感光層の画像が光電的に読み取られて第二画像情報が得られる。得られた第一及び第二の画像情報は、時系列的な電気信号の形で、画像処理部120に電送され、画像処理が行えるようにデジタル信号に変換されたのち、電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換される。

上記の工程によって得られた電気的なデジタル画像情報は、ついで任意のカラ

一画像の形成手段に適用してカラー画像を得ることができる。

#### 【0028】

カラー画像形成手段としては、カラー印画紙を用いるカラープリント、インクジェット、感熱色素転写、ディスクやテープ形態の磁気記録媒体及び光記録媒体への記録画像など時系列化された電氣的画像信号を画像に変換できる公知の手段であれば、いずれも用いることができ、またこれらのデジタル・プリント画像間の変換自在であることも本発明の優れた特徴である。

本発明の画像形成方法では、カラーフィルムの現像処理としては、現像処理を施すのみでよいので、従来汎用の処理であれば現像処理に続いて行われる脱銀や安定浴などの後続処理を行う必要がなく、したがってカラーフィルムの処理工程は極めて簡易でかつ迅速であり、本発明の目的を満たすものである。

#### 【0029】

また、本発明では、デジタル画像情報の形で画像が得られるので、現像後のカラーフィルムを保存する必要はないが、保存する必要がある場合には、現像処理済みのカラーフィルムの画像読み取りが終了した後に、漂白と定着処理あるいは漂白定着処理などの脱銀処理と安定浴処理を施して標準現像処理して得たカラーフィルムと同様の長期保存可能な現像済みフィルムを得ることもできる。

反射光を利用する第一画像情報の読み取りと透過光を利用する第2画像情報の読み取りには、いろいろの組み合わせ形態があり、目的に応じて好ましい形態を選択できるが、その詳細は後述する。

#### 【0030】

### 2. 現像処理

現像処理は、処理の方式や、その方法、条件を問わず、例えば浸漬現像、塗り付け現像、スプレー現像など公知のいずれの方法、方式でも用いることができる。

なかでも感光材料にしみ込むことが可能な量の処理液だけを感光材料に供給して処理する方式は廃液が出ないので好ましい。少量の液を供給する方法として、感光材料を処理液に浸漬したのち、スクイズローラーで余分の処理液を除去する方法がある。この方法としては特開平9-15819号、同9-15820号及

び同 9 - 1 5 8 2 2 号公報に記載されている方法が好ましい。処理液を供給する方法には特に制限はないが、塗り付け処理やスプレー処理を施すことが好ましい。

### 【 0 0 3 1 】

塗り付け処理としては、グラビア塗布、リバース塗布などの塗布現像方式など公知の方法が適用できるが、処理液を担持した媒体を介して感光材料に実質的にしみ込ませるシート処理が好ましい方式の一つである。この方法には特登 2 6 5 5 3 3 7 号に記載の方法を挙げることができる。処理液を担持する媒体には、フェルト、織物、スリットや細孔を有する金属などを用いることができる。この中でも特開平 8 - 2 9 0 0 8 8 号、同 8 - 2 9 0 0 8 7 号、同 9 - 1 3 8 4 9 3 号公報に記載されているスポンジなどによる処理液塗り付けの方法が好ましい。

その他の塗り付け処理の方法には、特開昭 5 9 - 1 8 1 5 3 に記載のローラー塗布方法及びアイヤーバー塗布方法、特開昭 5 9 - 1 8 3 5 4 に記載の吸水部材を用いて水塗布を行う方法、あるいは特開昭 6 3 - 1 4 4, 3 5 4 号、同 6 3 - 1 4 4, 3 5 5 号、同 6 2 - 3 8, 4 6 0 号、特開平 3 - 2 1 0, 5 5 5 号等に記載の装置や水を用いても良い。

### 【 0 0 3 2 】

塗り付け処理は、処理液に粘性を付与しておくのが感光材料に必要な量の処理液を供給できる点で有利な場合が多く、その意味で粘性処理が好ましい態様である。処理液に粘性を付与する粘性剤としては、処理液に溶解しうる有機、無機の高分子材料が用いられる。好ましい粘性付与剤には、ヒドロキシセルロース、セルロースアセテートフタレート、カルボキシエチルセルロースなどの水溶性セルロース誘導体、でんぷんやデキストリン、アルギン酸、ペプチン、多糖類など種々の天然高分子、ガラクトース、サクロース、グルコースなどの糖類、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ブチルメタアクリレートあるいはそれらの共重合体などの水溶性合成ポリマーなどが挙げられる。

### 【 0 0 3 3 】

スプレー処理すなわち噴霧処理は、処理液を感光材料に噴霧することによって処理を行う方法で、処理液の噴霧量を感光材料に実質的にしみ込むことが可能な

量だけに調節するのが容易であることが利点である。処理液の噴霧方法、方式、ノズルの数や形状を問わず、また単一の可動ノズルを移動させながら噴霧しても、複数の固定ノズルを用いて噴霧してもよい。また、感光材料を固定してノズルを移動させながら噴霧しても、ノズルを固定して感光材料を移動させながら噴霧してもよい。このなかでも特開平 8-123001 号、同 9-160208 号、同 9-179272 号公報に記載されている処理液を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で感光材料又は処理部材の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルとこのノズルを搬送経路上の感光材料又は処理部材に向かって変移させるアクチュエーターとを有する処理液塗り付け装置によって処理液を噴霧する方法がとくに好ましい。

#### 【0034】

つぎに現像液の構成について説明する。現像処理には、黒白現像及びカラー現像のいずれを用いることも可能であり、目的に応じて好ましい現像液を選択できる。黒白現像液は、現像活性が強いので、現像時間の一層の短縮が可能であること、また非画像部のかぶりを抑制して画像ノイズを低減してカラー画像の彩度を高くすることができること、及び現像液が安定であり、処理汚れが少なくかつ液の管理も容易であることなどの利点を有している。一方、カラー現像液を選択すると、色像によって画像の読み取りが可能となって混色の少ない彩度の高い画像を得ることができる。

#### 【0035】

黒白現像液には、従来知られている現像主薬を用いることができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類（たとえばヒドロキノン、ヒドロキノンモノスルホネート、カテコール）、3-ピラゾリドン類（たとえば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（たとえばN-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-3-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-2-スルホアミノアミノフェノール）、アスコルビン酸やエリソルビン酸及びその異性体や誘導体、後述するカラー現像主薬にも用いるp-フェニレンジアミン類などを、単独もしくは



は組合せて用いることができる。これらの現像主薬は塩の形で用いる場合は、対塩としては硫酸塩、塩酸塩、磷酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの形が用いられる。これらの現像主薬の添加量は、現像液 1 リットル当り  $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mol}$  / リットルが好ましい。

#### 【0036】

黒白現像液には、必要により保恒剤を用いることができる。保恒剤としては亜硫酸塩や重亜硫酸塩が一般的に用いられる。これらの添加量は、 $0.01 \sim 1 \text{ mol}$  / リットル、好ましくは  $0.1 \sim 0.5 \text{ mol}$  / リットル。また、アスコルビン酸も有効な保恒剤であり、好ましい添加量は、 $0.01 \text{ mol}$  / リットル  $\sim 0.5 \text{ mol}$  / リットルである。その他、ヒドロキシルアミン類、糖類、o-ヒドロキシケトン類、ヒドラジン類等も用いることができる。その場合の添加量は  $0.1 \text{ mol}$  / リットル以下である。

#### 【0037】

黒白現像液の pH は  $8 \sim 13$  が好ましく、最も好ましくは pH  $9 \sim 12$  である。pH を維持するために各種緩衝剤を用いることができる。好ましい緩衝剤は、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N, N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、バリン塩、リシン塩等をあげることができる。特に炭酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩の使用が上記 pH 領域を維持し、かつ、安価であるという点で好ましい。緩衝剤は、対塩として Na、K などのアルカリ金属やアンモニウム塩の形で用いられる。これらの緩衝剤は単独で使用しても良く、また、2 種以上、併用使用しても良い。更に目的の pH を得るのに、酸及び／又はアルカリを添加しても良い。

酸としては無機・有機の水溶性の酸を用いることができる。例えば、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、プロピオン酸、アスコルビン酸等である。また、アルカリとしては各種水酸化物、アンモニウム塩を添加することができる。例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等をあげることができる。

## 【0038】

黒白現像液には、現像促進剤としてハロゲン化銀溶剤を含有するのが好ましい。例えば、チオシアン塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等が好ましい。これらの化合物の添加量は0.005～0.5モル／リットル程度が好ましい。その他、現像促進剤として各種4級アミン類、ポリエチレンオキサイド類、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1級アミン類、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン等をあげることができる。

## 【0039】

本発明の黒白現像工程には現像カブリを防止する目的で種々のカブリ防止剤を添加してもよい。カブリ防止剤としては塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が好ましい。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、ヒドロキシアザインドリジンの如き含窒素ヘテロ環化合物及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールの如きメルカプト置換ヘテロ環化合物、さらにチオサリチル酸の如きメルカプト置換の芳香族化合物を使用することができる。これらのカブリ防止剤は、処理中にカラー反転感光材料中から溶出し、これらの現像液中に蓄積するものを含む。

これらのうち、沃化物の添加濃度は $5 \times 10^{-6}$ ～ $5 \times 10^{-4}$ モル／リットル程度である。また臭化物もカブリ防止に好ましく、好ましい濃度は0.001モル／リットル～0.1モル／リットル、更に好ましくは0.01～0.05モル／リットル程度である。

## 【0040】

更に、本発明の黒白現像液には、膨潤抑制剤（例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩）や、硬水軟化剤を含有させることができる。

硬水軟化剤としては、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸、有機無機ホスホン酸等、各種構造のものを用いることができる。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ3酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N'-N'-テトラメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸。これらの硬水軟化剤は2種以上併用しても良い。好ましい添加量は0.1g~20g/リットル、より好ましくは、0.5g~10g/リットルである。

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸ポリアルキレンイミン等の各種界面活性剤を添加しても良い。

#### 【0041】

本発明における現像処理にカラー現像液を用いる場合は、発色現像液が用いられる。発色現像液は、芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用される。p-フェニレンジアミン系化合物の代表例として3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩、テトラフェニルホウ酸塩、p-(t-オクチル)ベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの現像主薬は必要により、2種以上併用しても良い。好ましい添加量は0.005モル/リットル~0.1モル/リットル好ましくは0.01モル/リットル~0.05モル/リットル程度である。

#### 【0042】

カラー現像液のpHは8~13の範囲が好ましく、最も好ましくはpH10。

0~12.5である。このpHを維持するのに各種緩衝剤が用いられる。

カラー現像液には、黑白現像液の説明で前記した各種の緩衝剤を用いることができる。とくに5-スルホサリチル酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性、pH10.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（ステインなど）がなく、安価であるといった利点を有しており、カラー現像液用の緩衝剤として好ましい。

該緩衝剤のカラー現像液への添加量も、黑白現像液の説明で前記した量が適切である。

#### 【0043】

また、カラー現像液には必要に応じて種々の現像促進剤を併用してもよい。

また、現像促進剤としては、米国特許第2648604号、特公昭44-9503号、米国特許第3171247号で代表される各種のピリジニウム化合物やその他のカチオニック化合物、フェノサフラニンのようなカチオン性色素、硝酸タリウムや硝酸カリウムの如き中性塩、特公昭44-9304号、米国特許第2533990号、同第2531832号、同第2950970号、同第2577127号記載のポリエチレングリコールやその誘導体、ポリチオエーテル類などのノニオン性化合物、米国特許第3201242号記載のチオエーテル系化合物を使用してもよい。

#### 【0044】

また、必要に応じてベンジルアルコールやその溶剤であるジエチレングリコール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等を用いることができる。但し、環境負荷や液の溶解性、タールの発生等を考慮すると、これらの使用は、極力少ない方が好ましい。

#### 【0045】

また、黑白現像液と同様のハロゲン化銀溶剤を含有することもできる。例えば、チオシアン酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等が挙げられる。

#### 【0046】

カラー現像液にはカブリ防止剤を通常添加するが、これも黑白現像液の説明で

述べた説明が当てはまる。

【0047】

本発明に係わる発色現像液には、各種保恒剤を用いることができる。

代表的な保恒剤としては、ヒドロキシルアミン類と亜硫酸塩を用いることができる。これらの添加量は0～0.1モル／リットル程度である。

本発明に用いられるカラー現像液は、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンに替えて有機保恒剤を含有することがより好ましい場合がある。

【0048】

ここで有機保恒剤とは、カラー感光材料の処理液へ添加することで、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指す。即ち、カラー現像主薬の空気などによる酸化を防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でもヒドロキシルアミン誘導体（ヒドロキシルアミンを除く。）、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェノール類、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、 $\alpha$ -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。特開平1-186939号や同1-187557号に記載されたようなアミン類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号等記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて用いても良い。特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミン類、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンやN,N-ジ（スルホエチル）ヒドロキシルアミンのようなジアルキルヒドロキシルアミン、N,N-ビス（カルボキシメチル）ヒドラジンのようなヒドラジン誘導体（ヒドラジンを除く。）あるいはカテコール-3,5-ジスルホン酸ソーダに代表される芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

【0049】

これらの有機保恒剤の添加量は、好ましくは0.02モル／リットル～0.5モル／リットルより好ましくは0.05モル／リットル～0.2モル／リットル程度であり必要により2種以上併用しても良い。

## 【0050】

その他、本発明に係わる発色現像液には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのような有機溶剤；色素形成カプラー；シトラジン酸、J酸、H酸のような競争カプラー；ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤；1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像薬；黒白現像液の項に記載したキレート剤（硬水軟化剤）及び黒白現像液の項に記載した界面活性剤を含有することができる。

## 【0051】

現像処理時間は、黒白現像では5秒～10分、好ましくは10秒～2分であり、発色現像では10秒～10分、好ましくは20秒～5分である。処理時間は20°～90℃、好ましくは33°～70℃である。本発明の現像処理は、塗り付け処理や噴霧処理などの使い捨て処理のほかに現像槽を用いる浸漬処理も適用できるが、その補充は減量補充でもオーバーフローを伴う補充でもよい。後者の場合、その補充量は感光材料1m<sup>2</sup>当たり100ml～5000ml、好ましくは200ml～2000ml程度である。

以上で現像処理の説明を終わり、つぎに乾燥工程について述べる。

## 【0052】

## 3. 加熱乾燥工程

現像処理され、第一の画像読み取りが行われたカラーフィルムは、加熱乾燥工程に送られる。乾燥は、公知の任意の方法、方式を選択できるが、①温風やスチームによる送風乾燥方式、②赤外線などによる輻射線加熱乾燥方式、③ヒートローラーによる加熱のような接触電熱乾燥方式、④マイクロ波照射のような電磁波加熱乾燥方式が好ましい。

## 【0053】

送風乾燥方式は、カラーフィルムの表面と必要により裏面にも温風やスチームをあてて乾燥する方式であり、新鮮風が効率よく当たるようにノズル吹き出しなどのインピージメント乾燥が好ましい。とくに、セラミック温風ヒーターも好ましく用いられる。その場合の供給風量としては毎分4m<sup>3</sup>～20m<sup>3</sup>が好ましく、特に6m<sup>3</sup>～10m<sup>3</sup>が好ましい。セラミック温風ヒーターの加熱防止用サー

モスタットは、伝熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を通じて風下または風上に取りつけるのが好ましい。また、スチームを当てて乾燥する方法も好ましい。

送風温度は40～100℃、好ましくは50～90℃である。

#### 【0054】

赤外線加熱方式はタングステンランプなどの近赤外線成分の多い電灯を用いたり、遠赤外線を放射するセラミックヒーターや電熱ヒーターによって非接触加熱を行う方式である。近赤外線ヒーターの波長は0.8  $\mu$ m～1.0mmの範囲であり、好ましくは遠赤外線ヒーター、とりわけ2500～25000nmの波長の熱線による加熱が好ましい。近赤外線又は遠赤外線を放射するヒーターの表面温度は50～300℃程度であり、カラーフィルムの表面の温度は30～120℃、好ましくは40～100℃で乾燥するのがよい。

赤外線放射用の電熱ヒーターは、セラミックやニクロム線などの電熱抵抗体を棒状のまま用いる棒状（ストレート）型ヒーターや電熱棒が密に接するように折り曲げて平面状に配置した面放射式のヒーターが用いられる。また、板状の電気抵抗体を用いたパネルヒーターを用いてもよい。

#### 【0055】

接触加熱方式では、加熱されたヒートローラーをカラーフィルムの表面又は裏面に圧着して加熱する方式で、ここで言うヒートローラーとは、中心部に外周部を加熱するための温度コントロール可能な熱源（例えば金属抵抗発熱体、ハロゲンランプなど）を装着した熱伝導性のよい金属（例えばアルミニウム、ステンレス、鉄、銅など）またはプラスチック素材（例えばベークライトなど）を用いたローラーで構成され、その最外周部がフィルムと接着せず、熱の分布を均一化する材料、たとえばテフロンまたはシリコンゴムなどによって被覆され外周が適度に加熱されている搬送ローラーである。本発明用のヒートローラーは、直径が12～80mm、長さが5～110cmのものが好ましく用いられる。

又、ヒートローラーの表面温度は40～150℃であり、より好ましくは50～100℃である。ヒートローラーは、千鳥型の配置でも、対向型の配置でもよいが、特に対向型が好ましい。

## 【0056】

電磁加熱乾燥方式は、マイクロ波加熱がもっぱら用いられる。マイクロ波の発振装置としては、マグネトロン、クライストロン、電子発振する進行波管などが用いられるが、とくにマグネトロンが本発明の目的には好ましく、発振周波数 915 又は 2450MHz（メガヘルツ）、とくに 2450MHz（メガヘルツ）のマイクロ波乾燥が適している。

カラーフィルムの表面のマイクロ波の分布を均一化するために、カラーフィルム又は発振源あるいはその両方を回転または移動させながら照射を行うのがよく、複数の発振源を配列してカラーフィルムが順次照射を受けながら搬送される方式をとることも好ましい。

## 【0057】

上記の加熱乾燥方式はいずれも本発明に好ましく用いられるが、とくに温風乾燥方式、スチーム加熱方式、赤外線乾燥方式及び電磁加熱方式は非接触型であって汚れが付きにくく、かつメンテナンスが容易であるので好ましく、そのなかでも赤外線乾燥方式とスチーム加熱方式が好ましい。

上記した各乾燥方式は、2種類以上を併用して行うこともできて一層迅速で均一な乾燥を行うことができる。

## 【0058】

以下に実際の加熱乾燥の例を示すが、本発明に用いられる加熱乾燥の形態は、これらの例に限定されるものではない。

図2は、温風による送風乾燥とヒートローラーによる接触加熱乾燥を組み合わせた例を示す構造概略図である。加熱乾燥部180は、(1)ヒートローラー124Aと125Aを一方にもつ対向ローラー124と125、搬送用の対向ローラー126からなる接触加熱部と、(2)温風を吹き出すスリット状の開口部121、図示しないモータによりベルトコンベア128が図2の反時計回り方向へ駆動されるベルトコンベア128、ベルトにテンションを与えるテンションローラ191、ベルトコンベア128を駆動させるローラ131の上側に位置してフィルムFを搬送する搬送部分となっている直線部分128A、外気を取り入れる細孔スリット162及び163及び図示しない空気加熱ヒーターを内蔵した温風



加熱部 165 からなる送風乾燥部 193 からなる。

この送風乾燥とヒートローラーによる接触加熱乾燥を組み合わせた乾燥部における作用を述べると、第一の画像読み取り部 112 で反射光による画像読み取りを行ったカラーフィルムは、加熱乾燥部 180 に送られ、ヒートローラー 124 A と 125 A によって接触加熱を受けたのち、対抗ガイドローラー 126 を経てベルトコンベア 128 に担持されて送風乾燥室 193 内に搬送される。送風乾燥部では、スリット 162 及び 163 が外気が取り入れられ、温風加熱室 165 で所定の温度に加熱され、図示しない送風管によってベルトコンベア上面 128 A に密に接した吹き出しノズル孔（矢印 A で示した風の吹き出し口として一点鎖線で示す）からベルトコンベア上のカラーフィルムに向かって温風を吹きつける構造となっている。接触加熱と温風送風加熱を受けて乾燥し、非画像部が透明化したカラーフィルムは、対抗ローラー 164 を経て乾燥部 180 を出て第二の画像情報読み取り部 114 に送られる。

温風乾燥部 193 では、矢印 A の先端の一点鎖線で示したノズル吹き出し口から噴射された温風の一部が斜め上方に開口したローラー 164 取り付け部分から排気され、大部分は温風加熱室 165 に戻り、新鮮風（外気）と混合され、加熱を受けて循環する。

#### 【0059】

以上述べた図 2 に示した接触加熱方式と温風吹きつけ方式の組み合わせ乾燥装置の例では、温風のみあるいは接触加熱のみの乾燥に比較して迅速な乾燥が可能である。これは恒率乾燥期と減率乾燥期を通じて境膜の乾燥抵抗を効率的に排除するために迅速な乾燥が可能と考えられる。風量は境膜を除去して乱流状態にするためで、風量が多いほど境膜が薄くなり、伝熱効果があがって効果的な恒率乾燥が行われる。したがって質量速度が  $1000 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$  以上で効果が得られ、好ましくは  $1100 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$  以上であり、より好ましくは  $1200 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$  以上である。その上限は、装置的な制約から  $4000 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$  以下であることが好ましい。この場合、質量速度は、通常用いられる意味で使用している。すなわち温風の密度 ( $\text{kg/m}^3$ )、吹き出しノズルの開口比（受熱面単位面積とその中に設けられたノズル又はスリットの開口面積の和

との比率)、風速 ( $\text{m/sec}$ ) 及び時間・秒換算係数 ( $3600 \text{ sec/hr}$ ) の積で表される。この場合、受熱面積は送風乾燥部のカラーフィルムと相対するつまりフィルムと等しい面積を指している。

また、ヒートローラー温度は、好ましくは  $40 \sim 120^\circ \text{C}$ 、より好ましくは  $50 \sim 100^\circ \text{C}$  である。送風乾燥においては、質量速度が乾燥に支配的であって温度の影響は少ないので室温以上  $150^\circ \text{C}$  以下の広い範囲の温度を選択できるが好ましい送風温度は、 $40 \sim 120^\circ \text{C}$ 、より好ましくは  $50 \sim 100^\circ \text{C}$  である。

#### 【0060】

図3は、赤外線輻射加熱とヒートローラー接触加熱を併用した別の加熱方式の構造概略図である。

第一の画像読み取り部112で反射光による画像読み取りを終えたカラーフィルムFは、複数のヒートローラ144を通過するが、ヒートローラ144のローラー対が搬送ローラを兼ねているのでフィルムFは、乾燥部180のケーシング内を上方へ搬送されながら接触加熱が施される。さらに赤外線ランプ188とそれを取り囲むように配された反射板189によって輻射線加熱が加えられる。乾燥部180は遮蔽板186によって加熱部187と状態調節チャンバー190に分けられている。フィルムFが搬送されてくる加熱部187の入り口には図示しない遮蔽板が、また加熱部187の上端には遮蔽板186が加熱部内の熱の逃散を抑制している。

また、加熱部187の入り口には温度センサ184が、出口には出口温度センサ185が配置されている。

#### 【0061】

加熱部187の上方遮蔽板186の上部の状態調節チャンバー190では、乾燥風ノズル160から温風が送風されて、フィルムFに対して直角に吹き出されて、乾燥された感光材料の状態調節を行う。乾燥風ノズル160から吹き出される温風の一部は、図示しない送風口を経て加熱部187のなかに導かれて加熱部187の除湿を行う。乾燥風ノズル160から吹き出される温風は、乾燥部187のケーシングに設けられた図示しない外気導入孔から装置外の外気を吸引して

供給されている。

【0062】

加熱部 187 内には、フィルム F の搬送方向中央よりも上流側と入り口側に加熱部 187 内の温度を検出する入口温度センサ 184 と出口温度センサ 185 が設けられている。この 2 つの温度センサ（例えば、サーミスタ、熱伝対等）184 と 185 は、図示しない制御装置に連結されており、制御装置は加熱部 187 の温度を設定温度に保つようにヒートローラ 144 と赤外線ランプ 188 の出力を制御する。

【0063】

次に、本実施形態の乾燥装置内の作用を説明する。第一画像読み取り部 112 を経たフィルムは、搬送ローラ対によって乾燥部 187 の入り口側に位置する加熱部 187 に搬送される。加熱部 187 では、フィルム F は、搬送ローラを兼ねたヒートローラ対 144 により、上方へ搬送されながら接触加熱を受ける。入り口側ヒートローラ対の加熱温度は、下流側のヒートローラ対の加熱温度よりも高く設定することが好ましい。

【0064】

また、フィルム F をヒータで加熱する場合、上記のようにヒートローラで接触加熱するとともに、赤外線ランプヒータ 188 の発する熱（赤外線）をフィルム F に照射しても加熱され、接触加熱とともに輻射線で加熱乾燥が行われる。その後、フィルム F は遮蔽板 186 の上方の状態調節チャンバー 190 へ搬送され、チャンバー内の乾燥風ノズル 160 からフィルム F に向けて吹き出される温風によって状態調節されてから、第 2 の画像読み取り部 114 へ搬送される。

【0065】

上記の過程を水分除去の面から述べると、乾燥部 187 に搬送されたフィルム F は、ヒートローラ 144 からの接触加熱と赤外線ランプの輻射線加熱を受け、表面に付着した水分の蒸発が行われる。乾燥部 187 の前半部分では熱によってフィルム F に供給される熱量のほとんどが蒸発潜熱として奪われ、フィルム F の表面温度はヒートローラの温度よりも低い温度に一定に保たれる。その後、フィルム F は加熱部後半の領域へと搬送される。この段階では、供給する熱量の方が

、蒸発水分の奪う潜熱よりも多くなるので、フィルムFの表面温度が上昇する（減率乾燥）。赤外線ランプが感光層の内部温度を高めて水分拡散を促進して、蒸発速度が低くなる減率乾燥への移行を遅らせるので、効率的な乾燥が行われる。

#### 【0066】

本実施形態では、フィルムFを迅速に効率的に乾燥させることが可能である。また、高温加熱でありながら短時間加熱であるので、消費エネルギーの原単位の増加はなく、騒音やコストの増加等を招かない。

#### 【0067】

### 4. 画像の読み取り

加熱乾燥過程を挟んで反射光による読み取りと透過光による読み取りを各感光層に適用する本発明に含まれる態様について説明する。画像の内容の読み取りは、3感光層の画像情報が読み取れる態様であれば、いずれの形態であってもよいが、その中でも、下記の形態が好ましい。

①現像処理を黑白現像で行い、第一画像情報としては感光材料の表面側から読み取って得られる表面側感光層に記録された画像情報と裏面側から読み取って得られる裏面側感光層に記録された画像情報の2種類の画像情報であり、全感光層に含まれる画像情報を第二画像情報として透過光で同時に読み取る方式。この方式は、感光材料の表面側及び裏面側の感光層に記録された画像情報が反射光による読み取りの精度が高いことを利用したものである。現像処理液が、高活性で安定であり、かつメンテナンスが比較的容易であることも有利である。

②上記の読み取り方式で、現像処理をカラー現像液で行う方式。この場合は、第二画像情報の読み取り用のセンサーを、中間感光層に記録された色画像（通常マゼンタ）に合わせて行い、中間感光層画像の画像情報を選択的に抽出できるので各画像情報間の分離がよくなり、彩度の高い画像特性が得られる。

③感光材料に施す現像処理がカラー現像処理であり、第一画像情報が、感光材料の表面側又は裏面側感光層のいずれか一方であり、第二画像情報が、感光材料の表面側又は裏面側感光層の他方と、中間感光層に記録された画像から読み取って得られる画像情報である方式。上記したカラー現像液を用いることによる画像情報間の分離性が利点である。

④第一画像情報あるいは第二画像情報の読み取りが、複数の感光層の画像情報である場合に、それぞれ同一の画像読み取り装置を反復して用いてもよく、また専用の画像読み取り装置を備えて読み取りを行ってもよい。

#### 【 0 0 6 8 】

以下、先の図 1 に示した第一画像読み取り部 1 1 2 及び第二画像読み取り部 1 1 4 について黑白現像されたフィルムの画像読み取りを例に説明する。第一画像読み取り部 1 1 2 は、反射光を用いた画像スキャナにより画像を読み取るもの（反射型画像読み取り）であり、第二画像読み取り部 1 1 4 は、透過光を用いた画像スキャナにより画像を読み取るもの（透過型画像読み取り）である。反射型画像読み取り及び透過型画像読み取りは、以下の方法で行うことができる。すなわち、受光素子を一次元に並べたライン CCD を使用して現像済みフィルム上の画像を副走査しながら画像の濃度を読み取ってライン CCD により電気信号に変換するライン CCD-走査方式、及びエリア CCD を使用して二次元のまま画像の濃度を読み取ってエリア CCD からの電氣的走査によって時系列的に並べ替えた電気信号に変換するエリア CCD 方式を採用することができる。

#### 【 0 0 6 9 】

図 4 は第一画像情報読み取り部 1 1 2 の概略構成を示している。図 4 に示されるように、第一画像情報読み取り部 1 1 2 は、フィルム F の裏側（支持体側）及び表側（乳剤側）に光を照射し反射した光を検出することにより、カラー画像を光電的に読み取り可能に構成されており、これにより第一画像情報を得る。第一画像情報読み取り部 1 1 2 は、支持体側において、光源 1 1、光源 1 1 から発せられてフィルム F の表面で反射した光を反射するミラー 1 2、光量を調整可能な光量調整ユニット 1 4、反射光を光電的に検知する CCD エリアセンサ 1 5、反射光をエリアセンサ上に結像させるレンズ 1 6 を有する。また、同様に、乳剤側において、光源 8 1、反射するミラー 8 2、光量調整ユニット 8 4、CCD エリアセンサ 8 5、レンズ 8 6 を有する。

#### 【 0 0 7 0 】

一般的なカラーネガフィルムで説明すると、フィルム F は、支持体側から赤、緑、青の各色感光性層を備えており、光源 1 1 は赤色感光性層を照射し、光源 2

1 は青色感光性層を照射する。CCDエリアセンサ 1 5 は赤色感光性層の反射光を受け、CCDエリアセンサ 2 5 は青色感光性層の反射光を受ける。従って、第一画像情報は、主に赤及び青の画像情報を含む。ここで、「主に」としたのは、反射光には、単色の画像情報のみならず、光強度及び層厚によっては、隣接する層の画像情報を含む場合があるからである。

## 【0071】

第一画像情報読み取り部 1 1 2 で得られた第一画像情報は、図 1 に示した画像処理部 1 2 0 に供給される。画像処理部 1 2 0 は、第一画像情報の一方をデジタル変換する画像処理部 1 2 0 a、他方をデジタル変換する画像処理部 1 2 0 b 及び後述する第二画像情報をデジタル信号に変換する画像処理部 1 2 0 c で構成される。画像処理部 1 2 0 a は、CCDエリアセンサ 1 5 により光電的に検出し、生成された画像信号を増幅する増幅器 1 7、画像信号をデジタル化する A/D 変換器 1 8、A/D 変換器 1 8 によりデジタル化された信号に対して、画素毎に感度のバラツキや暗電流の補正処理を施す CCD 補正手段 1 9、画像データを濃度データに変換するログ変換器 2 0、インターフェース 2 1 を有しており、CPU 2 6 により制御される。画像処理部 1 2 0 b も、同様に、CCDエリアセンサ 8 5 により光電的に検出し、生成された画像信号を増幅する増幅器 2 7、A/D 変換器 8 8、CCD 補正手段 8 9、ログ変換器 9 0、インターフェース 9 1 を有しており、CPU 9 6 により制御される。画像処理部 1 2 0 b も 1 2 0 a と同様に制御される。

## 【0072】

図 5 は光源 1 1、8 1 及び CCD エリアセンサ 1 5、8 5 の動作タイミングを示しており、図示しない制御回路により光源 1 1 と光源 8 1 とが交互に点灯するように制御され、フィルム F の裏側及び表側に交互に光を照射する。CCD エリアセンサ 1 5、8 5 は、光源 1 1、8 1 の点灯に同期して作動し、かつ反対側の光源の光を受光しないように作動する。

## 【0073】

なお、図示例では、光源 1 1、8 1 及び CCD エリアセンサ 1 5、8 5 はそれぞれ同一位置にあるフィルム F の画像を読み取るように配置されているが、それ

ぞれ異なる位置（例えば、1コマ分ずれた位置）にあるフィルムFの画像を読み取るようにしても良い。すなわち、光源11、81の照射位置を異ならせ、照射位置の異なるフィルムFを撮像するようにCCDエリアセンサ15、85の焦点位置を異ならせる。

#### 【0074】

また、光源11、81の波長をそれぞれ異ならせ、CCDエリアセンサ15、85を、対応する光源の波長に感応するようにしても良い。この場合、CCDエリアセンサが反対側の光を感応することがないため、光源11、81を同時に点灯させてフィルムFを撮像することが可能となる。

#### 【0075】

図6は第二画像情報読み取り部114の概略構成を示している。図6に示すように、第二画像情報読み取り部114は、第一画像情報読み取り部112及び透明化処理部113の下流に設けられ、透明化処理されたフィルムFに光を照射してフィルムを透過した光を検出することにより、カラー画像を光電的に読み取り可能に構成されており、フィルムFの表側に配置された光源31、光源31から発せられてフィルムFを透過した光を反射する反射ミラー32、光量を調整可能な光量調整ユニット34、透過光を光電的に検知するCCDエリアセンサ35、透過光をエリアセンサ上に結像させるレンズ36を有する。なお、光源31をフィルムFの裏側に配置し、裏側から透過した光を検出するようにしても良い。光源31はフィルムFを裏側から照射する場合には、CCDエリアセンサ35は各色感光性層の透過光を受ける。従って、第二画像情報には、赤、緑、青の画像情報が重畳されている。

#### 【0076】

第二画像情報読み取り部114で得られた第二画像情報は、画像処理部120cに供給される。画像処理部120cは、CCDエリアセンサ35により光電的に検出され、生成された画像信号を増幅する増幅器37、画像信号をデジタル化するA/D変換器38、A/D変換器38によりデジタル化された信号に対して、画素毎に感度のバラツキや暗電流の補正処理を施すCCD補正手段39、画像データを濃度データに変換するログ変換器40、インターフェース41を有して

おり、CPU 46により制御される。

#### 【0077】

第一及び第二画像情報読み取り部112、114において、フィルムFはフィルム面が光軸と直交するように搬送され、所定の位置で停止し、コマ画像が読み取られると画像コマピッチ分搬送される。

#### 【0078】

第一及び第二画像情報読み取り部112、114におけるエリアCCDは、光を検出する複数の画素がフィルムFの長手方向及び幅方向に沿って平面的に並べられており、全画素が受光した光に応じて電荷を蓄積する機能を有しており、コマ画像（2次元）を電氣的に読み取ることができる。なお、今までエリアCCDでの説明を中心に行ってきたが、エリアCCDの部分の代わりにラインCCDを用いることができる。ラインCCDを用いるときは、フィルムFを画像コマピッチで搬送する必要はなく、連続的に搬送しても良い。ラインCCDは、光を検出する複数の画素がフィルムFの幅方向に沿って直線的に並べられており、線画素が受光した光に応じて電荷を蓄積する機能を有しており、ライン画像（1次元）を電氣的に読み取る。

#### 【0079】

第一及び第二画像情報読み取り部112、114において適用可能な光源としては、タングステン、蛍光灯、発光ダイオード、レーザ光が挙げられる。特に、第一画像情報読み取り部112に用いられる光源11、21としては、赤外光が好ましく、また、第二画像情報読み取り部114に用いられる光源31としては赤外光又はレーザ光が好ましい。赤外光の波長は、800nmから1200nm、好ましくは850nmから1100nmである。

#### 【0080】

第一及び第二画像情報読み取り部112、114で読み取られた第一及び第二画像情報は、画像生成部60に入力される。

#### 【0081】

図7は画像生成部60の構成を示しており、第一画像情報を記憶するメモリ61、62、第二画像情報を記憶するメモリ63、第一画像情報が含む赤、青の画



像情報及び第二画像情報が含む赤、緑、青の画像情報を公知の線形変換により所定係数で重み付けする線形変換部 64、重み付けされた結果に基づいて加算処理し、赤、緑、青の単色の画像情報を分離導出する加算部 65 を有する。画像生成部 60 で得られた各色のデジタル画像データは、デジタル画像処理部 70 へ出力される。

#### 【0082】

図 8 はデジタル画像処理部 70 の概略構成を示している。デジタル画像処理部 70 は、デジタルカメラ 71 等の撮影により得られた画像データが入力可能であり、透過原稿、反射原稿等をスキャナ 72 で読み取ることで得られた画像データ、コンピュータ等で生成された後、記録媒体に記憶されることによりフロッピディスクドライブ 73、MO ドライブ又は CD ドライブ 74 を介して入力される画像データ及びモデム 75 を介して通信によって入力される画像データ（画像ファイルデータ）等の読み込みも可能となっている。

#### 【0083】

デジタル画像処理部 70 は、入力されたデジタル画像データをメモリ 76 に記憶し、色階調処理部 77、ハイパー処理部 78、ハイパーシャープネス処理部 79 等で各種の補正等の画像処理を行って、記録用画像データとして図示しないプリンターへ出力する。この画像処理操作によって現像されたオリジナル画像や、読み取った画像の画質が劣る場合でも、階調や彩度の画像修正が施される。また、デジタル画像処理部 70 は、デジタル画像処理を行った画像データを画像ファイルデータとして記憶媒体（例えば、FD、MO、CD）に記憶して外部へ出力したり、通信回線を介して外部へ出力することも可能となっている。

#### 【0084】

さらに、入力装置としてキーボード 70K 及びモニタ 70M を備えており、モニタ 70M の表示を見ながら、キーボード 70K のキー操作によって画像の取り込み、種々の画像処理が可能となっている。

#### 【0085】

なお、上述の画像読み取りは、第一画像情報読み取り部 112 において表裏側から 2 回の読み取り、及び第二画像情報読み取り部 114 において 1 回の読み取

りによりフィルムFの画像読み取りを行う場合について説明した。この方法は、上述した黑白現像されたフィルムの画像読み取りに限らず、カラー現像されたフィルムの両方に適用できる。

#### 【0086】

しかし、特にカラー現像されたフィルムの画像を読み取る場合は、第二画像情報読み取り部114において、所望色の感光性層の濃度情報を得るように光源31の波長を制御することにより、中間性層に記録された色画像を選択的に抽出することができる。

さらに、カラー現像されたフィルムの画像を読み取る場合において、1回の反射読み取りによりフィルムの表裏何れか一方の画像情報を得、所望色の感光性層の濃度情報を得るように光源31の波長を制御することにより2回の透過読み取りによりフィルムの残りの他方及び中間性層の画像情報を得るようにしても良い。

#### 【0087】

この場合、第一画像情報読み取り部112において、フィルムFの支持体側にある赤の感光層が担持する画像情報を読み取った場合は、第二画像情報読み取り部114において、1回目は表側に位置する青の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定し、2回目は中間に位置する緑の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定する。従って、第一画像情報は赤の画像情報を含み、第二画像情報は青及び緑の画像情報を含む。

又は、第一画像情報読み取り部112において、フィルムFの表側にある青の感光層が担持する画像情報を読み取った場合は、第二画像情報読み取り部114において、1回目は支持体側に位置する赤の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定し、2回目は中間に位置する緑の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定する。従って、第一画像情報は青の画像情報を含み、第二画像情報は赤及び緑の画像情報を含む。

#### 【0088】

### 5. 本発明に用いる感光材料及びそれに関連する補足説明

#### (1) 感光材料

本発明に用いる感光材料は、発明の目的と背景に関連して前記したように写真市場で凡用されている撮影用カラー写真感光材料であり、この感光材料は支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられている。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

#### 【0089】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GL / RL / GH / RH の順に配列することもできる。

#### 【0090】

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よ

りも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

#### 【0091】

色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63- 89850 の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層 (CL) を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

#### 【0092】

本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

#### 【0093】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約  $0.2\mu\text{m}$  以下の微粒子でも投影面積直径が約  $10\mu\text{m}$  に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

#### 【0094】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (以下、RDと略す) No.17643 (1978年12月), 22 ~ 23頁, “I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types) ”、および同No.18716 (1979年11月), 648頁、同No.307105 (1989年11月), 863 ~ 865 頁、およびグラフキデ著「写真の

物理と化学」, ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」, フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」, フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

#### 【0095】

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248～257頁 (1970年) ; US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

#### 【0096】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭 59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

#### 【0097】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤はR D No. 17643、同 No. 18716お

よび同No.307105 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に用いるカラー写真感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては $0.01 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

#### 【0098】

カラー感光材料には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ がより好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も

不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

## 【0099】

本発明に用いるカラー感光材料の塗布銀量は、 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下が最も好ましい。

カラー感光材料に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

## 【0100】

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄 ～649 頁右欄	866 ～868 頁
4. 増白剤	24頁	647 頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25 ～26頁	649 頁右欄 ～650 頁左欄	873頁
6. バインダー	26頁	651 頁左欄	873 ～874 頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650 頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26 ～27頁	650 頁右欄	875 ～876 頁
9. スタチック 防止剤	27頁	650 頁右欄	876 ～877 頁
10. マット剤			878 ～879 頁。

## 【0101】

カラー感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：EP 502,424A の式(I),(II)で表わされるカプラー；EP 513,496A の式(1),(2) で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037Aのクレーム1の式(I) で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45～55行の一般式(I) で表わされるカプラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I) で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1 の4頁の式(Y) で表わされるカプラー（特にY-1(17頁),Y-54(41 頁)）；US 4,476,219のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17,19( カラム17),II-24(カラム19)）。

【0102】

マゼンタカプラー；特開平3-39737(L-57(11 頁右下),L-68(12 頁右下),L-77(13 頁右下)；EP 456,257 の A-4 -63(134頁), A-4 -73,-75(139頁)；EP 486,965 のM-4,-6(26 頁),M-7(27頁)；EP 571,959AのM-45(19 頁)；特開平5-204106の(M-1)(6 頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー：特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14 ～16頁)；特開平4-43345 のC-7,10(35 頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42 ～43頁)；特開平6-67385 の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【0103】

ポリマーカプラー：特開平2-44345 のP-1,P-5(11頁)。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5 頁に記載の式(CI),(CII),(CIII),(CIV) で表わされるイエローカラーシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラーExM-7(202 頁)、EX-1(249 頁)、EX-7(251 頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカラーシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A) で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36～45頁の例示化合物）が好ましい。



## 【 0 1 0 4 】

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV) で表わされる化合物（特にT-101(30頁),T-104(31頁),T-113(36頁),T-131(45頁),T-144(51頁),T-158(58頁)), EP 436,938A2の 7頁に記載の式(I) で表わされる化合物（特にD-49(51 頁)), EP 568,037A の式(1) で表わされる化合物（特に(23)(11 頁))、EP 440,195A2の5 ～6 頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(1)）；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5 頁の式(I),(I')で表わされる化合物（特に61頁の(60),(61)) 及び特開平6-59411 の請求項1の式(I) で表わされる化合物（特に(7)(7 頁)）； リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-X で表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7～10の化合物1～11）；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3) で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)) 及びEP 450,637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I) で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1 ～Y-19）。

## 【 0 1 0 5 】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272 のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140～144 頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US 4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54～62行の式(I) で表わされる化合物（特にI-, (1), (2), (6), (12)（カラム4～5）、US 4,923,787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1（カラム3））；ステイン防止剤：EP 298321Aの4 頁30～33行の式(I) ～(III),特にI-47,72,III-1,27(24 ～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69 ～118 頁), US5,122,444のカラム25～38のII-1～III-23, 特にIII-10, EP 471347Aの8 ～12頁のI-1 ～III-4,特にII-2

、US 5,139,931のカラム32~40のA-1 ~48, 特にA-39,42; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材: EP 411324Aの5 ~24頁のI-1 ~II-15,特にI-46; ホルマリンスカベンジャー: EP 477932Aの24~29頁のSCV-1 ~28, 特にSCV-8; 硬膜剤: 特開平1-214845の17頁のH-1,4,6,8,14, US 4,618,573のカラム13~23の式(VII) ~ (XII) で表わされる化合物(H-1~54),特開平2-214852の8 頁右下の式(6) で表わされる化合物(H-1~76),特にH-14, US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物; 現像抑制剤プレカーサー: 特開昭62-168139 のP-24,37,39(6~7 頁); US 5,019,492 のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28,29; 防腐剤、防黴剤: US 4,923,790のカラム3 ~15のI-1 ~III-43, 特にII-1,9,10,18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4,923,793のカラム6 ~16のI-1 ~(14), 特にI-1,60,(2),(13), US 4,952,483 のカラム25~32の化合物1~65, 特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324 の化合物50; 染料: 特開平3-156450の15~18頁のa-1 ~b-20, 特にa-1,12,18,27,35,36,b-5,27 ~29頁のV-1 ~23, 特にV-1, EP 445627A の33~55頁のF-I-1 ~F-II-43,特にF-I-11,F-II-8, EP 457153A の17~28頁のIII-1 ~36, 特にIII-1,3, WO 88/04794の8~26のDye-1 ~124 の微結晶分散体, EP 319999Aの6~11頁の化合物1~22, 特に化合物1, EP 519306A の式(1) ないし(3) で表わされる化合物D-1 ~87 (3~28頁),US 4,268,622の式(I) で表わされる化合物1~22 (カラム3~10), U S 4,923,788 の式(I) で表わされる化合物(1) ~(31) (カラム2~9); UV吸収剤: 特開昭46-3335 の式(1) で表わされる化合物(18b) ~(18r),101 ~427(6~9 頁),EP 520938Aの式(I) で表わされる化合物(3) ~(66)(10 ~44頁) 及び式(III) で表わされる化合物HBT-1 ~10(14 頁), EP 521823A の式(1) で表わされる化合物(1) ~(31) (カラム2~9)。

# 【 0 1 0 6 】

本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーポジフィルムのような種々のカラー感光材料に適用することができるが、特に一般用カラーネガフィルムへの適用が発明の目的に適っている。また、特公平2-32615、実公平3-39784 に記載されているレンズ付きフィルムユニットへの適用も同様に好適である。

## 【0 1 0 7】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述の R D . No. 17643 の 28 頁、同 No. 18716 の 647 頁右欄から 648 頁左欄、および同 No. 307105 の 879 頁に記載されている。

## 【0 1 0 8】

本発明に用いる感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が  $28\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$  以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$  以下が特に好ましい。また膜膨潤速度  $T_{1/2}$  は 30 秒以下が好ましく、20 秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$  は、発色現像液で  $30^{\circ}\text{C}$ 、3 分 15 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の 90% を飽和膜厚としたとき、膜厚がその  $1/2$  に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 $25^{\circ}\text{C}$  相対湿度 55% 調湿下（2 日）で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$  は、エー・グリーン（A. Green）らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr. Sci. Eng.）, 19 巻、2, 124 ~ 129 頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$  は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は 150 ~ 400 % が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚 - 膜厚） / 膜厚 により計算できる。

## 【0 1 0 9】

本発明に用いるカラー感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が  $2\mu\text{m}$  ~  $20\mu\text{m}$  の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は 150 ~ 500 % が好ましい。

## 【0 1 1 0】

本発明に用いるカラー感光材料には、磁気記録層を有していることが多い。

磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。

磁気記録層や他のバックング層には、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよい。それには非球形無機粒子を加えるのが好ましく、好適な粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

#### 【0 1 1 1】

本発明に用いるカラー感光材料は、いずれの公知の支持体を有する感光材料であってもよいが、とくにセルローストリアセテート及びポリエステル支持体、とりわけポリエステル支持体の感光材料が好ましい。次にカラー感光材料のポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含めた詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明においては、第一画像情報読み取りの後に加熱乾燥を行うが、迅速かつ強力な乾燥が望ましいので、加熱温度に対して十分に安定なポリエステル支持体が好ましい。

ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビ

スフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約 5,000ないし 200,000である。本発明のポリエステルのT<sub>g</sub>は50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上T<sub>g</sub>未満、より好ましくはT<sub>g</sub>-20℃以上T<sub>g</sub>未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えば酸化錫や酸化アンチモン等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset 等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

#### 【0112】

本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、下塗り層を施したのち、あるいは直接に表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナなどの無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ）をマット剤として含有させてもよい。

また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

#### 【0113】

帯電防止剤として最も好ましいものは、酸化亜鉛、二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナ、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化マンガン、酸化バナジウムの中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、より好ましくは  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下である粒子サイズ  $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$  結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（Sb, P, B, In, S, Si, C など）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、 $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$  が好ましく特に好ましくは  $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$  である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は  $1/300 \sim 100/1$  が好ましく、より好ましくは  $1/100 \sim 100/5$  である。

#### 【0114】

カラー感光材料には滑り性があることが好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/

分で搬送した時の値を表す (25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてももほぼ同レベルの値となる。

使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

#### 【0115】

カラー感光材料にはマット剤が有ることが好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ (メチルメタクリレート/メタクリル酸 = 9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては  $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$  が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の  $0.9 \sim 1.1$  倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために  $0.8 \mu\text{m}$  以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート ( $0.2 \mu\text{m}$ )、ポリ (メチルメタクリレート/メタクリル酸 = 9/1 (モル比)、 $0.3 \mu\text{m}$ )、ポリスチレン粒子 ( $0.25 \mu\text{m}$ )、コロイダルシリカ ( $0.03 \mu\text{m}$ ) が挙げられる。

#### 【0116】

次に本発明で用いられるカラー感光材料のフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が  $10^1 \sim 10^2 \Omega$  以下が好ましい。通常プ

ラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在 135 サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の 135 サイズの 25mm のカートリッジの径を 22mm 以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm<sup>3</sup> 以下好ましくは 25cm<sup>3</sup> 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は 5g～15g が好ましい。

更にパトローネは、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらは US 4,834,306、同 5,226,613 に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

#### 【0117】

カラー感光材料の現像処理については前記したが、そのほか上記の R D . No. 17 643 の 28～29 頁、同 No. 18716 の 651 左欄～右欄、および同 No. 307105 の 880～881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

#### 【0118】

本発明においては、脱銀処理は不要であるが、現像済みのフィルムを保存したいときには、第二画像読み取りののち通常の脱銀及び水洗又は安定化処理を行うことによって現像済みのカラーネガフィルムを得ることができる。

脱銀処理は、漂白液と定着液、又は漂白定着液によって行われる。漂白能を有する処理液（漂白液又は漂白定着液）には、特開平 4-125558 の第 4 頁左下欄 16 行～第 7 頁左下欄 6 行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が 150mV 以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平 5-72694、同 5-173312 に記載のものが好ましく、特に 1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平 5-173312 号第 7 頁の具体例 1 の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。



## 【0119】

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP 588,289、同 591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

## 【0120】

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R D No.17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

## 【0121】

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同 519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤

を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

#### 【0 1 2 2】

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

本発明に用いられる処理剤としては、発明協会公開技報、公技番号94-4992 の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、上記公開技報の第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

#### 【0 1 2 3】

本発明に使用される現像剤、透明化処理剤及び必要によって用いる脱銀用と安定化用の処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485 にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

#### 【0 1 2 4】

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は  $500 \sim 1500 \mu\text{m}$  の厚さで、容器に使用され、酸素透過性を  $200 \text{ mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{パ}$  スル以下にすることが好ましい。

## 【0 1 2 5】

本発明に用いるカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、フィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げるができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、APシステム用カメラに装填して用いられる。また、カラー写真感光材料としては、レンズ付きフィルムも用いることができる。

## 【0 1 2 6】

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000W が用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100 及びAT200/AT100 が好ましい。

## 【0 1 2 7】

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

## 【0 1 2 8】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製

フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1 ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

#### 【0129】

カラー感光材料の現像処理については前記したが、そのほか上記のR D.No.17643 の28～29頁、同No.18716の 651左欄～右欄、および同No.307105 の880 ～881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

#### 【0130】

本発明においては、脱銀処理は不要であるが、現像済みのフィルムを保存したいときには、第二画像読み取りののち通常の脱銀及び水洗又は安定化処理を行うことによって現像済みのカラーネガフィルムを得ることができる。

脱銀処理は、漂白液と定着液、又は漂白定着液によって行われる。漂白能を有する処理液（漂白液又は漂白定着液）には、特開平4-125558の第4 頁左下欄16行～第7 頁左下欄 6 行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が 150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7 頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

#### 【0131】

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP 588,289、同 591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤とし

て使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液 1 L あたり 0.05 ~ 0.3 モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1 モル ~ 0.15 モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1 L あたり 0.2 モル ~ 1 モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に 0.3 ~ 0.8 モルを含有させることが好ましい。

#### 【 0 1 3 2 】

その他、漂白液には pH 緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭 53-95630、R D No. 17129、US 3,893,858 に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

定着能を有する処理液については、特開平 4-125558 の第 7 頁左下欄 10 行 ~ 第 8 頁右下欄 19 行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

また p-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平 1-224762 に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

#### 【 0 1 3 3 】

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平 4-125558、第 12 頁右下欄 6 行 ~ 第 13 頁右下欄 第 16 行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わって EP 504,609、同 519,190 に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平 4-362943 に記載の N-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

#### 【 0 1 3 4 】

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開

平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

本発明に用いられる処理剤としては、発明協会公開技報、公技番号94-4992 の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、上記公開技報の第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

#### 【0 1 3 5】

本発明に使用される現像剤及び必要によって用いる脱銀用と安定化用の処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

#### 【0 1 3 6】

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は 500~1500  $\mu$ m の厚さで、容器に使用され、酸素透過性を 200 mL/m<sup>2</sup>・24hrs・ $\bar{A}$  スカ以下にすることが好ましい。

#### 【0 1 3 7】

#### 【実施例】

以下に、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限

定されるものではない。

## 実施例 1

### 1. 試験したカラーネガフィルム

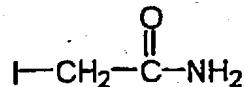
#### <乳剤の調製>

(Em-Aの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン 1.0 g、KBr、1.0 gを含む水溶液1200ミリリットル（以下、「mL」と表記する。）を35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub>、1.9 gを含む水溶液30 mL、KBr 1.5 gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7 gを含む水溶液30 mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを6 g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチン35 gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO<sub>3</sub>、30 gを含む水溶液150 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25 mVに保った。さらに、AgNO<sub>3</sub>、110 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間に渡り添加した。この時、サイズが0.03 μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25 mVに保った。AgNO<sub>3</sub>、35 gを含む水溶液132 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間に渡り添加した。添加終了時の電位を-20 mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。温度を40℃にした後、化合物1をKI換算で5.6 g添加し、さらに0.8Mの亜硫酸ナトリウム水溶液を64 cc添加した。さらにNaOH水溶液を添加してpHを9.0に上げ4分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pHを5.5に戻した。温度を55℃に戻した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、1 mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1 ppmの石灰処理ゼラチンを13 g添加した。添加終了後、AgNO<sub>3</sub>、70 gを含む水溶液250 mL及びKBr水溶液を電位を60 mVに保ちながら20分間に渡り添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-5}$ モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1 ppmの石灰処理ゼラチン80 gを添加し、40℃でpH 5.8、pAg 8.7に調整した。

【0138】

【化1】

化合物1



【0139】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15ppm、2ppmおよび1ppmであった。

【0140】

上記の乳剤を56℃に昇温した。まず、サイズが0.05μmの純AgBr微粒子乳剤をAg換算で1g添加しシェル付けした。次に増感色素1、2、3を、固体微分散物の形態でそれぞれ銀1モル当たり、 $5.85 \times 10^{-4}$ モル、 $3.06 \times 10^{-4}$ モル、 $9.00 \times 10^{-6}$ モル添加した。表1に作製条件を示したように、無機塩をイオン交換水に溶解させた後、増感色素を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素1、2、3の固体微分散物を作製した。増感色素を添加して増感色素の吸着が平衡状態での吸着量の90%に達したとき、硝酸カルシウムをカルシウム濃度が250ppmとなるように添加した。増感色素の吸着量は、遠心沈殿により固層と液層を分離し、最初に加えた増感色素量と上澄み液中の増感色素量との差を測定して、吸着された増感色素量を求めた。硝酸カルシウムの添加後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレア及び化合物4を添加し最適に化学増感した。N,N-ジメチルセレノウレアは銀1モルに対して $3.40 \times 10^{-6}$ モル添加した。化学増感終了時に化合物2および化合物3を添加して、Em-Aを調製した。

【0141】



【表 1】

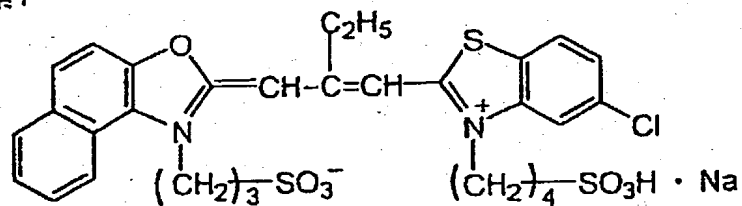
表 1

増感色素	増感色素量	NaNO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	水	分散時間	分散温度
1	3 重量部	0.8 重量部 / 3.2 重量部	43 重量部	20 分	60°C
2	4 重量部	0.6 重量部/2.4 重量部	42.8 重量部	20 分	60°C
3	0.12 重量部				

【0142】

【化 2】

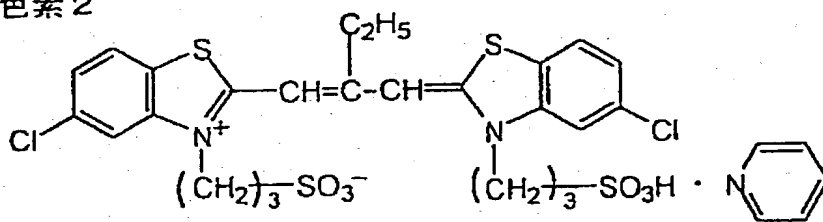
増感色素1



【0143】

【化 3】

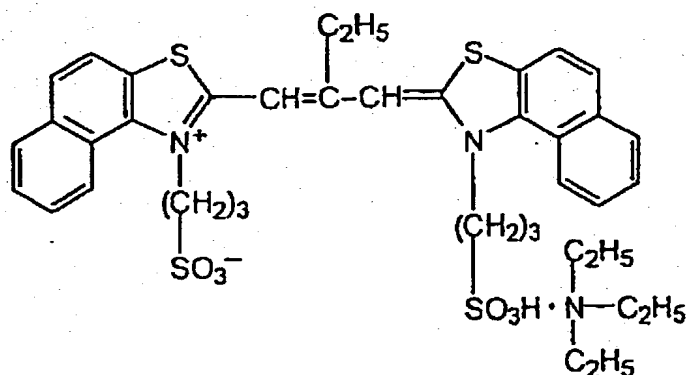
増感色素 2



【0144】

【化 4】

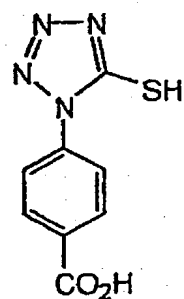
増感色素 3



【 0 1 4 5】

【化 5】

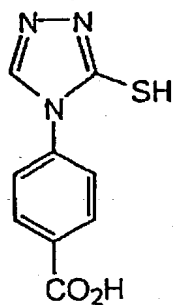
化合物 2



【 0 1 4 6】

【化 6】

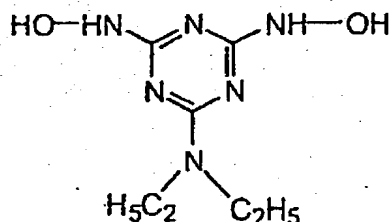
化合物 3



【 0 1 4 7】

## 【化 7】

## 化合物 4



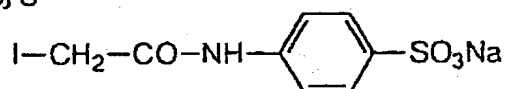
## 【0148】

(Em-Bの調製) Em-Aの調製において、核形成後に添加するKBr量を5gに変更し、コハク化ゼラチンを1gあたり35 $\mu$ molのメチオニンを含む分子重量100000のトリメリット化率98%のトリメリット化ゼラチンに置き換え、化合物1を化合物6に置き換え、化合物6の添加量をKI換算で8.0gに変更し、化学増感前に添加する増感色素の量を増感色素1、2、3に対し、それぞれ6.50 $\times 10^{-4}$ モル、3.40 $\times 10^{-4}$ モル、1.00 $\times 10^{-5}$ モルに変更し、かつ化学増感時に添加するN,N-ジメチルセレノウレアの量を4.00 $\times 10^{-6}$ モルに変更する以外はEm-Aと同様にしてEm-Bを調製した。

## 【0149】

## 【化 8】

## 化合物 6



## 【0150】

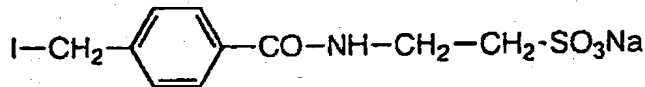
(Em-Cの調製) Em-Aの調製において、核形成後に添加するKBr量を1.5gに変更し、コハク化ゼラチンを1gあたり35 $\mu$ molのメチオニンを含む分子重量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチンに置き換え、化合物1を化合物7に置き換え、化合物7の添加量をKI換算で7.1gに変更し、化学増感前に添加する増感色素の量を増感色素1、2、3に対し、それ

ぞれ  $7.80 \times 10^{-4}$  モル、 $4.08 \times 10^{-4}$  モル、 $1.20 \times 10^{-5}$  モルに変更し、かつ化学増感時に添加する N, N-ジメチルセレノウレアの量を  $5.00 \times 10^{-6}$  モルに変更する以外は E m - A と同様にして E m - C を調製した。

【0 1 5 1】

【化 9】

化合物 7



【0 1 5 2】

(E m - E の調製) 分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチン 1. 0 g、K B r 1. 0 g を含む水溶液 1 2 0 0 m L を  $35^\circ\text{C}$  に保ち、激しく攪拌した。A g N O <sub>3</sub> 1. 9 g を含む水溶液 3 0 m L、K B r 1. 5 g と分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチン 0. 7 g を含む水溶液 3 0 m L をダブルジェット法で 3 0 秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、K B r の過剰濃度を一定に保った。K B r を 6 g 添加し、 $75^\circ\text{C}$  に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチンを 1 5 g、および前述のトリメリット化ゼラチンを 2 0 g 添加した。p H を 5. 5 に調整した。A g N O <sub>3</sub> 3 0 g を含む水溶液 1 5 0 m L と K B r 水溶液をダブルジェット法で 1 6 分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して  $-25\text{ mV}$  に保った。さらに、A g N O <sub>3</sub> 1 1 0 g を含む水溶液と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1. 2 倍になるように流量加速して 1 5 分間にわたり添加した。この時、サイズが  $0.03\text{ }\mu\text{m}$  の A g I 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 3. 8 % になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を  $-25\text{ mV}$  に保った。A g N O <sub>3</sub> 3 5 g を含む水溶液 1 3 2 m L と K B r 水溶液をダブルジェット法で 7 分間にわたり添加した。添加終了時の電位を  $-20\text{ mV}$  になるように K B r 水溶液の添加を調整した。K B r を添加し、電位を  $-60\text{ mV}$  にした後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 1 m g を添加し、さらにカルシウム濃度が 1 p p m の石灰処理ゼラチンを 1 3 g 添加した。添加終了後、分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチン水溶液と A g N O <sub>3</sub> 水溶液と K I 水溶液を特開平 1 0 - 4 3 5 7 0 号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチ

ャンバー内で添加直前前混合して調製した粒子サイズ（球相当径） $0.008\mu\text{m}$ のAgI微粒子乳剤をKI換算で $8.0\text{g}$ 連続的に添加しつつ、 $\text{AgNO}_3$   $70\text{g}$ を含む水溶液 $250\text{mL}$ 及びKBr水溶液を電位を $-60\text{mV}$ に保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して $1.0\times 10^{-5}$ モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度 $1\text{ppm}$ の石灰処理ゼラチン $80\text{g}$ を添加し、 $40^\circ\text{C}$ で $\text{pH}5.8$ 、 $\text{pAg}8.7$ に調整した。

# 【0153】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ $15\text{ppm}$ 、 $2\text{ppm}$ 及び $1\text{ppm}$ であった。

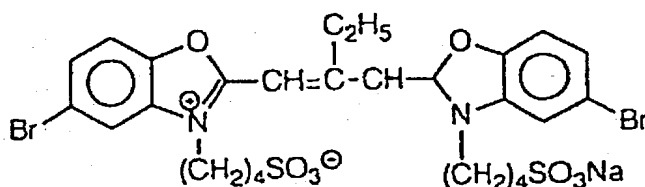
# 【0154】

化学増感は、増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に変更し、かつ添加量をそれぞれ $7.73\times 10^{-4}$ モル、 $1.65\times 10^{-4}$ モル、 $6.20\times 10^{-5}$ モルとする以外はEm-Aと同様にして化学増感を行い、Em-Eを調製した。

# 【0155】

## 【化10】

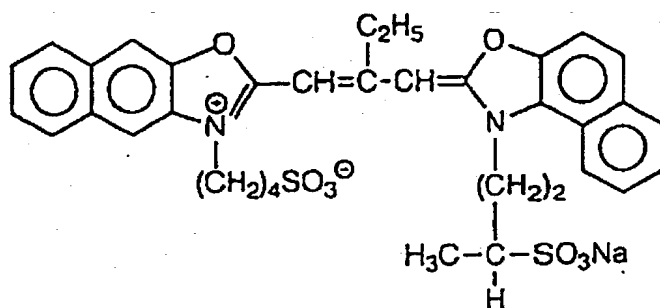
増感色素4



# 【0156】

## 【化11】

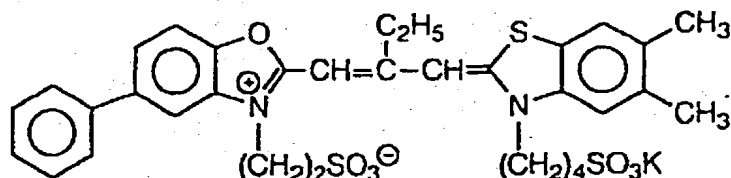
増感色素5



【0157】

【化12】

増感色素6



【0158】

(E m-Fの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr 1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub> 1.9gを含む水溶液30mL、KBr 1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを5g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチン20gとフタル化ゼラチン15gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO<sub>3</sub> 30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。さらに、AgNO<sub>3</sub> 110gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25mVに保った。AgNO<sub>3</sub> 35gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。KBr水溶液を添加して電位を-60mVに調整した後、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をKI換算で9.2g添加した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、AgNO<sub>3</sub> 70gを含む水溶液250mL及びKBr水溶液を電位を60mVに保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して1.0×10<sup>-5</sup>モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1ppmの石灰処理ゼラチン80gを

添加し、40℃でpH 5.8、pAg 8.7に調整した。

【0159】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15 ppm、2 ppm及び1 ppmであった。

【0160】

化学増感は、増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に置き換え、添加量をそれぞれ $8.50 \times 10^{-4}$ モル、 $1.82 \times 10^{-4}$ モル、 $6.82 \times 10^{-5}$ モルとする以外はEm-Bと同様にして化学増感を行い、Em-Fを調製した。

【0161】

(Em-Gの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr 1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub> 1.9gを含む水溶液30mL、KBr 1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを1.5g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、前述のトリメリット化ゼラチン15gと前述のフタル化ゼラチン20gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO<sub>3</sub> 30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。さらに、AgNO<sub>3</sub> 110gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25mVに保った。AgNO<sub>3</sub> 35gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。電位を-60mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をKI換算で7.1g添加した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1 ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、AgNO<sub>3</sub> 70gを含む水溶液250mL及びKBr水溶液

を電位を 60 mV に保ちながら 20 分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀 1 モルに対して  $1.0 \times 10^{-5}$  モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度 1 ppm の石灰処理ゼラチン 80 g を添加し、40℃で pH 5.8、pAg 8.7 に調整した。

【0162】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量を ICP 発光分光分析法により測定したところ、それぞれ 15 ppm、2 ppm 及び 1 ppm であった。

【0163】

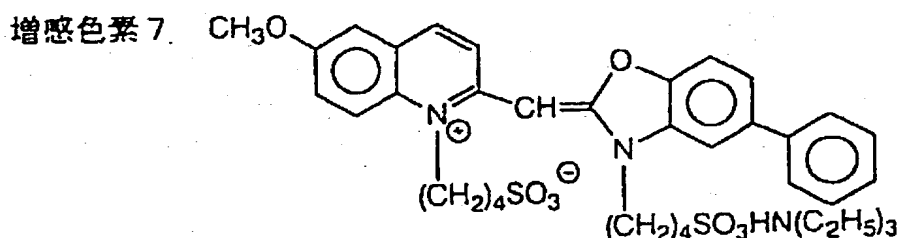
増感色素 1、2、3 を増感色素 4、5、6 に変更し、それぞれの添加量を  $1.00 \times 10^{-3}$  モル、 $2.15 \times 10^{-4}$  モル、 $8.06 \times 10^{-5}$  モルとする以外は Em-C と同様にして Em-G を調製した。

【0164】

(Em-J の調製) Em-B の調製において、化学増感前に添加する増感色素を増感色素 7、8 に変更し、それぞれの添加量を  $7.65 \times 10^{-4}$  モル、 $7.4 \times 10^{-4}$  モルとする以外は Em-B と同様にして Em-J を調製した。

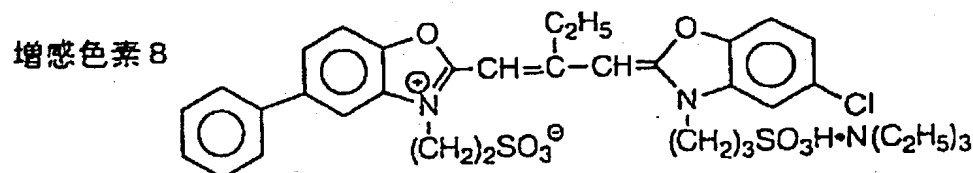
【0165】

【化 13】



【0166】

【化 14】





## 【0167】

(Em-Lの調製) (臭化銀種晶乳剤の調製) 平均球相当径 $0.6\mu\text{m}$ 、アスペクト比9.0、乳剤1kgあたりに銀1.16モル、ゼラチン66gを含む臭化銀平板乳剤を用意した。

## 【0168】

(成長過程1) 臭化カリウム1.2gと98%のコハク化率のコハク化ゼラチンを含む水溶液1250gに変成シリコンオイルを0.3g添加した。0.086モルの銀を含む上記臭化銀平板乳剤を添加した後78℃に保ち攪拌した。硝酸銀18.1gを含む水溶液と、上記 $0.037\mu\text{m}$ の沃化銀微粒子を添加する銀に対して5.4モルになるように添加した。更にこの時臭化カリウム水溶液をダブルジェットでpAgが8.1になるように調整しながら添加した。

## 【0169】

(成長過程2) ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを添加した後、3,5-ジスルホカテコール2ナトリウム塩0.45g、二酸化チオ尿素2.5mgを添加した。

## 【0170】

更に硝酸銀95.7gを含む水溶液と、臭化カリウム水溶液をダブルジェットで加速しながら66分かけて添加した。この時上記 $0.037\mu\text{m}$ の沃化銀微粒子を添加する銀に対して7.0モルになるように添加した。この時pAgが8.1になるように、上記ダブルジェットの臭化カリウム量を調整した。添加終了後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを加えた。

## 【0171】

(成長過程3) 硝酸銀19.5gを含む水溶液と、臭化カリウム水溶液をダブルジェットで16分かけて添加した。この時pAgが7.9になるように臭化カリウム水溶液量を調整した。

## 【0172】

(難溶性ハロゲン化銀乳剤の添加4) 上記ホスト粒子を臭化カリウム水溶液にて9.3に調整した後、上記 $0.037\mu\text{m}$ の沃化銀微粒子乳剤25gを20秒以内に急激に添加した。

## 【0173】

(最外殻層形成5) 更に硝酸銀34.9gを含む水溶液を22分間かけて添加した。

## 【0174】

この乳剤は平均アスペクト比9.8、平均球相当径1.4 $\mu$ mの平板粒子で、平均沃化銀含有量は5.5モルであった。

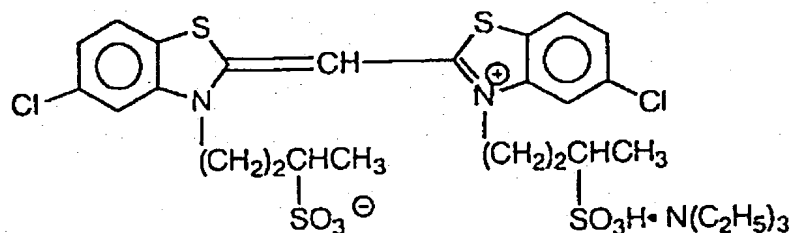
## 【0175】

〔化学増感〕 水洗した後、コハク化率98%のコハク化ゼラチン、硝酸カルシウムを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。60℃に昇温し、0.07 $\mu$ mの臭化銀微粒子乳剤を $5 \times 10^{-3}$ モル添加し、20分後に増感色素9、10、11を添加した。その後チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレア、化合物4を添加し最適に化学増感した。化学増感終了20分前に化合物3を添加し、化学増感終了時に化合物5を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、1/100で露光した時の感度が最高になるように増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1molあたり $10^{-1}$ から $10^{-8}$ molの添加量範囲から選択したことを意味する。

## 【0176】

## 【化15】

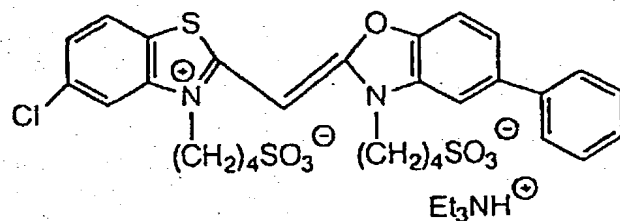
増感色素9



## 【0177】

【化 16】

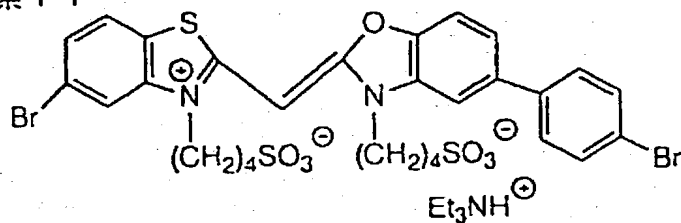
増感色素 10



【0178】

【化 17】

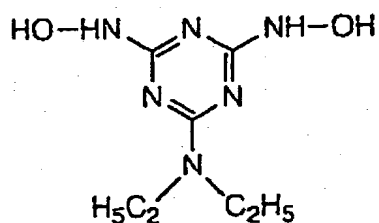
増感色素 11



【0179】

【化 18】

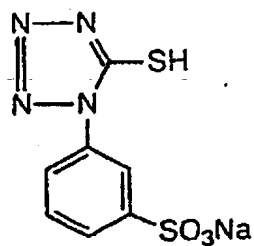
化合物 4



【0180】

【化 19】

化合物 5



【0181】

(Em-Oの調製) 攪拌機を備えた反応容器に、ゼラチン水溶液（蒸留水 1

250 mL、脱イオンゼラチン 48 g、KBr 0.75 g) を入れ、溶液の温度を 70℃ に保持した。この溶液中に  $\text{AgNO}_3$  水溶液 276 mL ( $\text{AgNO}_3$  12.0 g を含む) と等モル濃度の KBr 水溶液をコントロールダブルジェット添加法により 7 分間かけて  $\text{pAg}$  7.26 に保ちながら添加した。そして 68℃ に降温し、二酸化チオ尿素 (0.05wt%) を 7.6 mL を添加した。

【0182】

続いて  $\text{AgNO}_3$  水溶液 592.9 mL ( $\text{AgNO}_3$  108.0 g を含む) と等モル濃度の KBr と KI の混合水溶液 (2.0 モル% KI) をコントロールダブルジェット添加法により 18 分 30 秒間かけて  $\text{pAg}$  7.30 に保ちながら添加した。また、添加終了 5 分前にチオスルホン酸 (0.1wt%) を 18.0 mL 添加した。

【0183】

得られた粒子は球相当径 0.19  $\mu\text{m}$ 、平均沃化銀含有率 1.8 モル% の立方体粒子であった。

【0184】

E m-O は通常のプロキュレーション法による脱塩・水洗を行って再分散させた後、40℃ で  $\text{pH}$  6.2、 $\text{pAg}$  7.6 に調整した。

【0185】

続いて、E m-O について以下の様な分光および化学増感を施した。

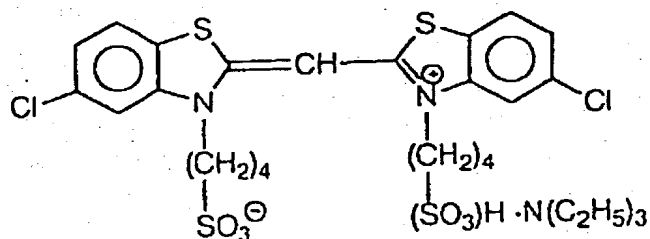
【0186】

先ず、増感色素 10、増感色素 11、増感色素 12 を銀 1 モルあたり、それぞれ  $3.37 \times 10^{-4}$  モル/モル、KBr  $8.82 \times 10^{-4}$  モル/モル、チオ硫酸ナトリウム  $8.83 \times 10^{-5}$  モル/モル、水溶液チオシアン酸カリウム  $5.95 \times 10^{-4}$  モル/モルおよび塩化金酸カリウム  $3.07 \times 10^{-5}$  モル/モルを添加して 68℃ で熟成を行った。なお、熟成時間は、1/100 秒露光の感度が最高となる様に調節した。

【0187】

【化 20】

増感色素12



【0188】

(Em-D、H、I、K、M、N) 平板状粒子の調製には、特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。また、特開平3-237450号の実施例に従い、表2に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。乳剤D、H、I、KにはIr、Feを最適含量含んでいる。乳剤M、Nは、特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感が施されている。

【0189】

【表 2】

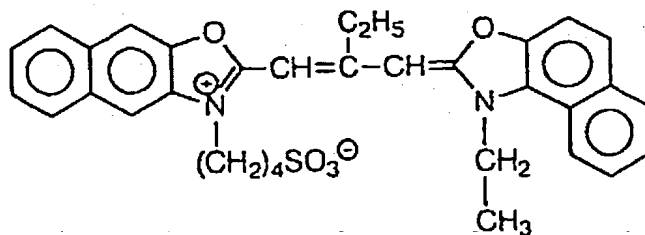
表 2

乳剂名	増感色素	添加量 ( $\text{mg}/\text{mg}$ 銀)
Em-D	増感色素 1	$5.44 \times 10^{-4}$
	増感色素 2	$2.35 \times 10^{-4}$
	増感色素 3	$7.26 \times 10^{-6}$
Em-H	増感色素 8	$6.52 \times 10^{-4}$
	増感色素 13	$1.35 \times 10^{-4}$
	増感色素 6	$2.48 \times 10^{-5}$
Em-I	増感色素 8	$6.09 \times 10^{-4}$
	増感色素 13	$1.26 \times 10^{-4}$
	増感色素 6	$2.32 \times 10^{-5}$
Em-K	増感色素 7	$6.27 \times 10^{-4}$
	増感色素 8	$2.24 \times 10^{-4}$
Em-M	増感色素 9	$2.43 \times 10^{-4}$
	増感色素 10	$2.43 \times 10^{-4}$
	増感色素 11	$2.43 \times 10^{-4}$
Em-N	増感色素 9	$3.28 \times 10^{-4}$
	増感色素 10	$3.28 \times 10^{-4}$
	増感色素 11	$3.28 \times 10^{-4}$

【0 1 9 0】

【化 2 1】

増感色素 13



【0 1 9 1】

【表3】

表 3

乳剤名	平均ヨード ( $\mu\text{L}\%$ )	球相当径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比	円相当径 ( $\mu\text{m}$ )	粒子厚み ( $\mu\text{m}$ )	形状
A	4	0.92	14	2	0.14	平板
B	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	平板
E	5	0.92	14	2	0.14	平板
F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	平板
G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	平板
I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	平板
J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
L	5.5	1.4	9.8	2.62	0.27	平板
M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
O	1.8	0.19	-	-	-	立方体

## 【0192】

表3において、平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平3-237450号に記載されているような転位線が観察される。

## 【0193】

1) 支持体 本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

## 【0194】

1) 第1層及び下塗り層 厚さ90 $\mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力0.2 Torr、雰囲気気体中の $\text{H}_2\text{O}$ 分圧75%、放電周波数30kHz、出力2500W、処理強度0.5kV $\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第1層として下記組成の塗布液を特公昭58-4589号公報のバー塗布法を用いて、5mL/ $\text{m}^2$ の塗布量で塗布した。

## 【0195】

導電性微粒子分散液 ( $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  粒子濃度 50 重量部

10%の水分散液、1次粒子径0.005  $\mu\text{m}$ の

2次凝集体でその平均粒径が0.05  $\mu\text{m}$ )

ゼラチン 0.5 重量部

水 49 重量部

ポリグリセロールポリグリシジルエーテル 0.16 重量部

ポリ(重合度20)オキシエチレン 0.1 重量部

ソルビタンモノラウレート。

## 【0196】

さらに、第1層を塗設後、直径20 cmのステンレス巻芯に巻付けて、110℃(PEN支持体の $T_g$ : 119℃)で48時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第1層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、10 mL/ $\text{m}^2$ の塗布量で塗布した。

## 【0197】

ゼラチン 1.01 重量部

サリチル酸 0.30 重量部

レゾルシン 0.40 重量部

ポリ(重合度10)オキシエチレンノニルフェニルエーテル

0.11 重量部

水 3.53 重量部

メタノール 84.57 重量部

n-プロパノール 10.08 重量部。

## 【0198】

さらに、後述する第2、第3層を、第1層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を反対側に重層塗布することで、ハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

## 【0199】

2) 第2層(透明磁気記録層) ①磁性体の分散 Co被着  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁性



体（平均長軸長：0.25  $\mu$ m、 $S_{BET}$ ：39  $m^2/g$ 、 $H_c$ ：831 Oe、 $\sigma_s$ ：77.1 emu/g、 $\sigma_r$ ：37.4 emu/g）1100重量部、水220重量部及びシランカップリング剤〔3-（ポリ（重合度10）オキシエチニル）オキシプロピル トリメトキシシラン〕165重量部を添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し水を除去した後、110℃で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

【0200】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

【0201】

上記表面処理済み磁気粒子	855	g
ジアセチルセルロース	25.3	g
メチルエチルケトン	136.3	g
シクロヘキサノン	136.3	g

さらに、以下の処方で、サンドミル（1/4 Gのサンドミル）にて2000 rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm $\Phi$ のガラスビーズを用いた。

【0202】

上記混練液	45	g
ジアセチルセルロース	23.7	g
メチルエチルケトン	127.7	g
シクロヘキサノン	127.7	g

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

【0203】

②磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	674	g
ジアセチルセルロース溶液	24280	g

（固形分4.34%、溶媒：メチルエチルケトン/シクロヘキサノン＝1/1）

シクロヘキサノン	46	g
----------	----	---

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製し

た。

【0204】

以下の処方では本発明で用いる $\alpha$ -アルミナ研磨材分散液を作製した。

【0205】

(a) スミコランダムAA-1.5 (平均1次粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $13\text{m}^2/\text{g}$ )。

【0206】

粒子分散液の作製

スミコランダムAA-1.5 152 g

シランカップリング剤KBM903 (信越シリコーン社製) 0.48 g

ジアセチルセルロース溶液 227.52 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)。

【0207】

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル(1/4Gのサンドミル)を用いて800rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm $\Phi$ のジルコニアビーズを用いた。

【0208】

(b) コロイダルシリカ粒子分散液(微小粒子) 日産化学(株)製の「MEK-ST」を使用した。

【0209】

これは、メチルエチルケトン分散媒とした、平均1次粒子径 $0.015\mu\text{m}$ のコロイダルシリカの分散液であり、固形分は30%である。

【0210】

③第2層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液 19053 g

ジアセチルセルロース溶液 264 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

コロイダルシリカ分散液「MEK-ST」[分散液b] 128 g

(固形分30%)

AA-1. 5分散液 [分散液 a] 12 g

ミリオネートMR-400 (日本ポリウレタン(株)製) 希釈液 203 g

(固形分 20%、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

メチルエチルケトン 170 g

シクロヘキサノン 170 g。

### 【0211】

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量  $29.3 \text{ mL/m}^2$  になるように塗布した。乾燥は  $110^\circ\text{C}$  で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは  $1.0 \mu\text{m}$  だった。

### 【0212】

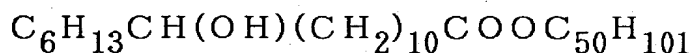
3) 第3層 (高級脂肪酸エステル滑り剤含有層) ①滑り剤の分散原液の作製

下記のA液を  $100^\circ\text{C}$  加温溶解し、I液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

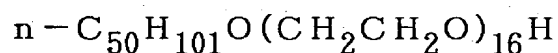
### 【0213】

A液

下記化合物 399 重量部



下記化合物 171 重量部



シクロヘキサノン 830 重量部。

### 【0214】

I液

シクロヘキサノン 8600 重量部。

### 【0215】

②球状無機粒子分散液の作製 以下の処方にて、球状無機粒子分散液 [c1] を作製した。

### 【0216】

イソプロピルアルコール 93.54 重量部

シランカップリング剤 KBM903 (信越シリコーン社製)

化合物 1-1 :  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

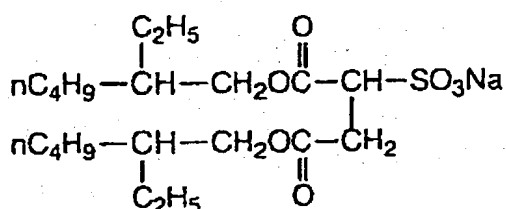
5.53 重量部

化合物 2-1

2.93 重量部

【0217】

【化22】



【0218】

シーホスタKEP50

88.00 重量部

(非晶質球状シリカ、平均粒子径0.5 μm、日本触媒(株)製)。

【0219】

上記処方にて10分間攪拌後、更に以下を追添する。

【0220】

ジアセトンアルコール

252.93 重量部。

【0221】

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて3時間分散し、球状無機粒子分散液 c1 を完成させた。

【0222】

③球状有機高分子粒子分散液の作製 以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液 [c2] を作製した。

【0223】

XC99-A8808 (東芝シリコン (株) 製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径0.9 μm)

60 重量部

メチルエチルケトン

120 重量部

シクロヘキサノン

120 重量部

(固形分 20%、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝1／1)。

【0224】

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER 450 (BRANSON (株) 製)」を用いて 2 時間分散し球状有機高分子粒子分散液 c 2 を完成させた。

【0225】

④第 3 層塗布液の作製 前述、滑り剤分散原液 542 g に下記を加え第 3 層塗布液とした。

【0226】

ジアセトンアルコール	5950	g
シクロヘキサノン	176	g
酢酸エチル	1700	g
上記シーホスタ KEP 50 分散液 [c 1]	53.1	g
上記球状有機高分子粒子分散液 [c 2]	300	g
FC 431	2.65	g

(3M (株) 製、固形分 50%、溶剤：酢酸エチル)

BYK 310	5.3	g
---------	-----	---

(BYK ケミジャパン (株) 製、固形分含量 25%)。

【0227】

上記第 3 層塗布液を第 2 層の上に  $10.35 \text{ mL/m}^2$  の塗布量で塗布し、 $110^\circ\text{C}$  で乾燥後、更に  $97^\circ\text{C}$  で 3 分間後乾燥した。

【0228】

4) 感光層の塗設 次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

【0229】

(感光層の組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；  
 ExC : シアンカプラー      UV : 紫外線吸収剤      Ex  
 M : マゼンタカプラー      HBS : 高沸点有機溶剤      ExY : イエロー  
 カプラー      H : ゼラチン硬化剤 (具体的な化合物は以下の記載で

、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

## 【0230】

各成分に対応する数字は、 $\text{g}/\text{m}^2$ 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

## 【0231】

## 第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.122
0.07 $\mu\text{m}$ のヨウ臭化銀乳剤	銀	0.01
ゼラチン		0.919
Exc-1		0.002
Exc-3		0.002
Cpd-2		0.001
HBS-1		0.005
HBS-2		0.002。

## 【0232】

## 第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.055
ゼラチン		0.425
Exc-1		0.002
固体分散染料 Exc-9		0.120
HBS-1		0.074。

## 【0233】

## 第3層(低感度赤感乳剤層)

Em-D	銀	0.577
Em-C	銀	0.347
Exc-1		0.188
Exc-2		0.011
Exc-3		0.075
Exc-4		0.121

ExC-5	0.010
ExC-6	0.007
Cpd-2	0.025
Cpd-4	0.025
Cpd-7	0.050
Cpd-8	0.050
HBS-1	0.114
HBS-5	0.038
ゼラチン	1.474。

【0234】

第4層（中感度赤感乳剤層）

Em-B	銀	0.431
Em-C	銀	0.432
ExC-1		0.154
ExC-2		0.068
ExC-3		0.018
ExC-4		0.103
ExC-5		0.023
ExC-6		0.010
Cpd-2		0.036
Cpd-4		0.028
Cpd-7		0.010
Cpd-8		0.010
HBS-1		0.129
ゼラチン		1.086。

【0235】

第5層（高感度赤感乳剤層）

Em-A	銀	1.108
ExC-1		0.180

ExC-3	0.035
ExC-6	0.029
Cpd-2	0.064
Cpd-4	0.077
Cpd-7	0.040
Cpd-8	0.040
HBS-1	0.329
HBS-2	0.120
ゼラチン	1.245。

【0236】

第6層（中間層）

Cpd-1	0.094
Cpd-9	0.369
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.049
ポリエチルアクリレートラテックス	0.088
ゼラチン	0.886。

【0237】

第7層（赤感層へ重層効果を与える層）

Em-J	銀	0.293
Em-K	銀	0.293
Cpd-4		0.030
ExM-2		0.120
ExM-3		0.016
ExY-1		0.016
ExY-6		0.036
Cpd-6		0.011
HBS-1		0.090
HBS-3		0.003



H B S - 5	0. 0 3 0
ゼラチン	0. 6 1 0。

【 0 2 3 8 】

第 8 層 (低感度緑感乳剤層)

E m - H	銀	0. 3 2 9
E m - G	銀	0. 3 3 3
E m - I	銀	0. 0 8 8
E x M - 2		0. 3 7 8
E x M - 3		0. 0 4 7
E x Y - 1		0. 0 1 7
H B S - 1		0. 0 9 8
H B S - 3		0. 0 1 0
H B S - 4		0. 0 7 7
H B S - 5		0. 5 4 8
C p d - 5		0. 0 1 0
C p d - 6		0. 0 0 7
ゼラチン		1. 4 7 0。

【 0 2 3 9 】

第 9 層 (中感度緑感乳剤層)

E m - F	銀	0. 4 5 7
E x M - 2		0. 0 3 2
E x M - 3		0. 0 2 9
E x M - 4		0. 0 2 9
E x Y - 1		0. 0 0 7
E x C - 6		0. 0 1 0
H B S - 1		0. 0 6 5
H B S - 3		0. 0 0 2
H B S - 5		0. 0 2 0
C p d - 5		0. 0 0 4

C p d - 6	0. 0 1 1
C p d - 7	0. 0 1 0
ゼラチン	0. 4 4 6。

## 【 0 2 4 0 】

## 第 1 0 層 (高感度緑感乳剤層)

Em - E	銀	0. 7 9 4
Ex C - 6		0. 0 0 2
Ex M - 1		0. 0 1 3
Ex M - 2		0. 0 1 1
Ex M - 3		0. 0 3 0
Ex M - 4		0. 0 1 7
Ex Y - 5		0. 0 0 3
C p d - 3		0. 0 0 4
C p d - 4		0. 0 0 7
C p d - 5		0. 0 1 0
C p d - 7		0. 0 1 0
H B S - 1		0. 1 4 8
H B S - 5		0. 0 3 7
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9
ゼラチン		0. 9 3 9。

## 【 0 2 4 1 】

## 第 1 1 層 (イエローフィルター層)

C p d - 1	0. 0 9 4
固体分散染料 Ex F - 2	0. 1 5 0
固体分散染料 Ex F - 5	0. 0 1 0
油溶性染料 Ex F - 7	0. 0 1 0
H B S - 1	0. 0 4 9
ゼラチン	0. 6 3 0。

## 【 0 2 4 2 】

第 1 2 層 (低感度青感乳剤層)

Em-O	銀	0. 1 1 2
Em-M	銀	0. 3 2 0
Em-N	銀	0. 2 4 0
ExC-1		0. 0 2 7
ExY-1		0. 0 2 7
ExY-2		0. 8 9 0
ExY-6		0. 1 2 0
Cpd-2		0. 1 0 0
Cpd-3		0. 0 0 4
Cpd-6		0. 0 0 9
HBS-1		0. 2 2 2
HBS-5		0. 0 7 4
ゼラチン		2. 0 5 8。

【 0 2 4 3 】

第 1 3 層 (高感度青感乳剤層)

Em-L	銀	0. 7 1 4
ExY-2		0. 2 1 1
Cpd-2		0. 0 7 5
Cpd-3		0. 0 0 1
HBS-1		0. 0 7 1
ゼラチン		0. 6 7 8。

【 0 2 4 4 】

第 1 4 層 (第 1 保護層)

0. 0 7 $\mu$ m のヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 3 0 1
UV-1		0. 2 1 1
UV-2		0. 1 3 2
UV-3		0. 1 9 8
UV-4		0. 0 2 6

F-18	0.009
S-1	0.086
HBS-1	0.175
HBS-4	0.050
ゼラチン	1.984。

## 【0245】

## 第15層（第2保護層）

H-1	0.400
B-1（直径1.7 $\mu$ m）	0.050
B-2（直径1.7 $\mu$ m）	0.150
B-3	0.050
S-1	0.200
ゼラチン	0.750。

## 【0246】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

## 【0247】

有機固体分散染料の分散物の調製 第11層のE x F-2を次の方法で分散した。

## 【0248】

E x F-2のウェットケーキ（17.6重量%の水を含む）	2.800 kg
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム （31重量%水溶液）	0.376 kg
F-15（7%水溶液）	0.011 kg
水	4.020 kg
計	7.210 kg

（NaOHでpH=7.2に調整）。

## 【0249】

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミル LMK-4 を用い、周速  $10\text{ m/s}$ 、吐出量  $0.6\text{ kg/min}$ 、 $0.3\text{ mm}$  径のジルコニアビーズ充填率  $80\%$  で分散液の吸光度比が  $0.29$  になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は  $0.29\text{ }\mu\text{m}$  であった。

## 【0250】

同様にして、E x F-4、及び E x F-9 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、 $0.28\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.49\text{ }\mu\text{m}$  であった。E x F-5 は欧州特許第 549,489 A の実施例 1 に記載の微小析出 (Microprecipitation) 分散方法により分散した。平均粒径は  $0.06\text{ }\mu\text{m}$  であった。

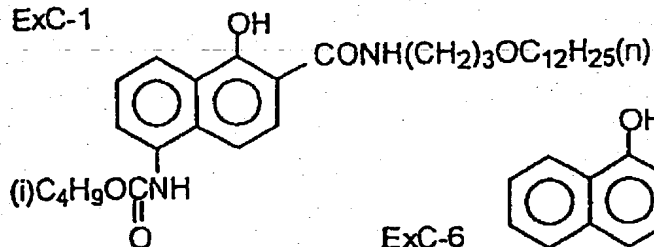
## 【0251】

以下、各層の作製に用いた化合物を示す。

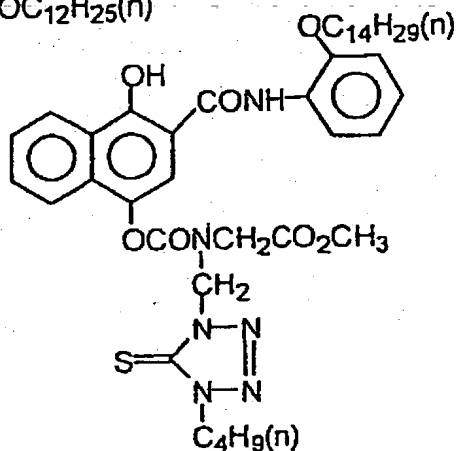
## 【0252】

【化 2 3】

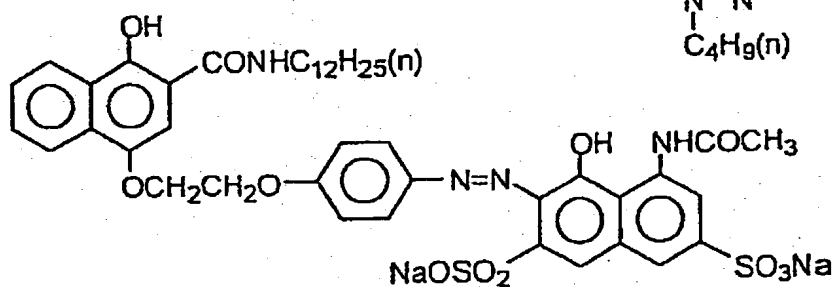
ExC-1



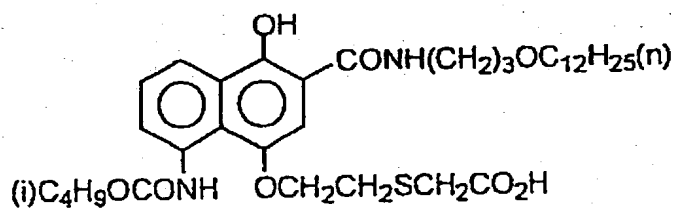
ExC-6



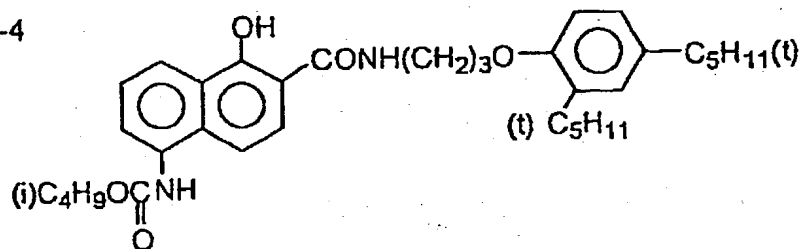
ExC-2



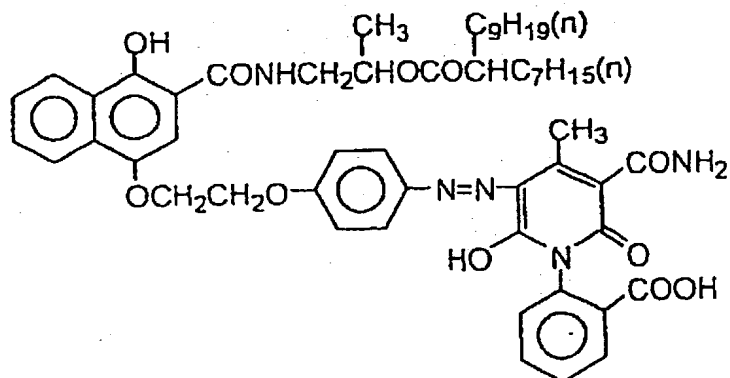
ExC-3



ExC-4



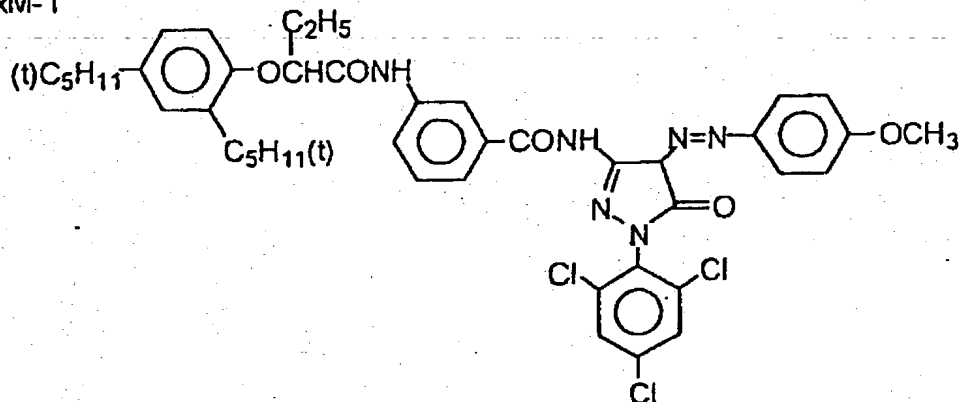
ExC-5



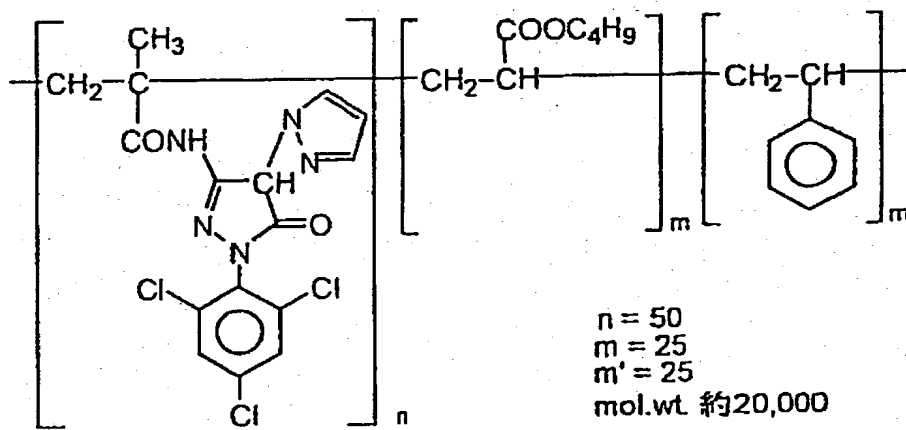
【 0 2 5 3】

【化 2 4】

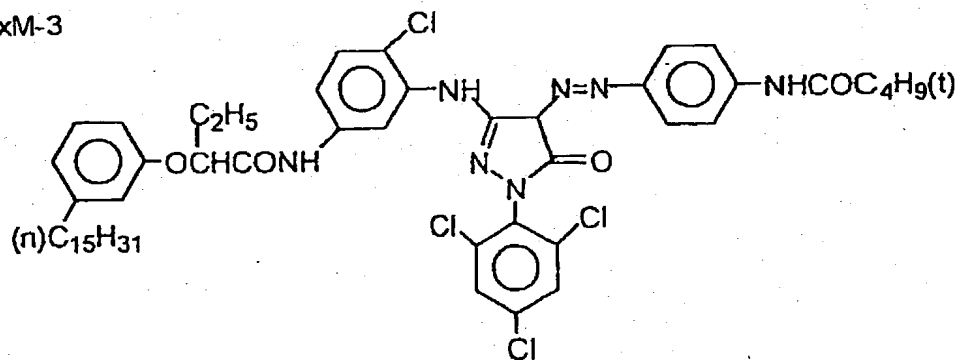
ExM-1



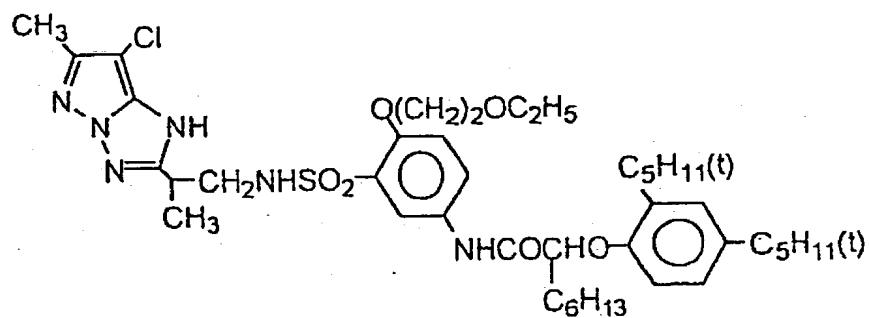
ExM-2



ExM-3



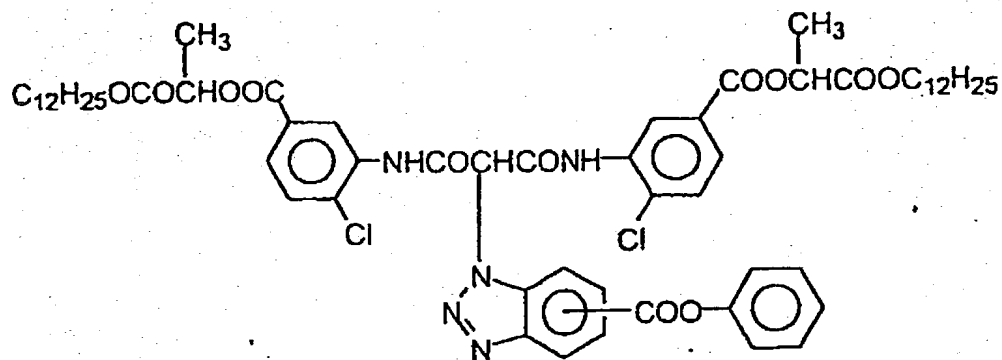
ExM-4



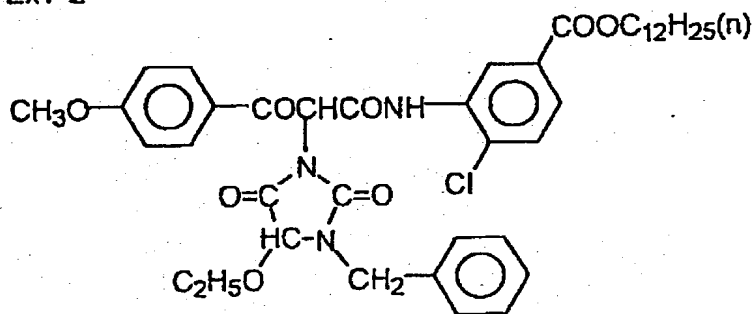
【0254】

【化25】

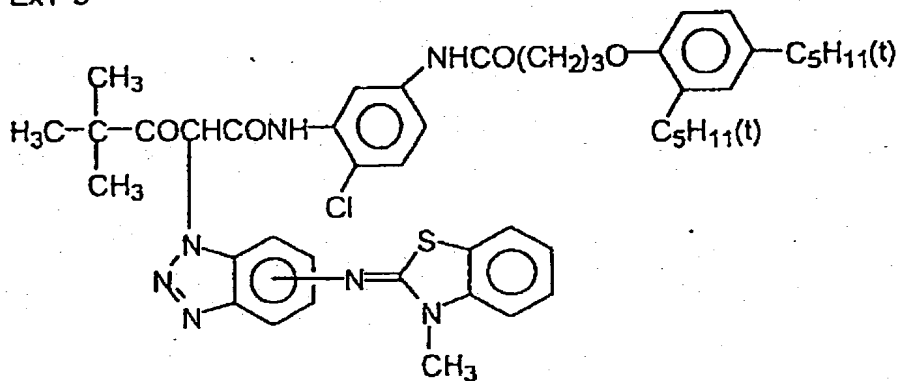
ExY-1



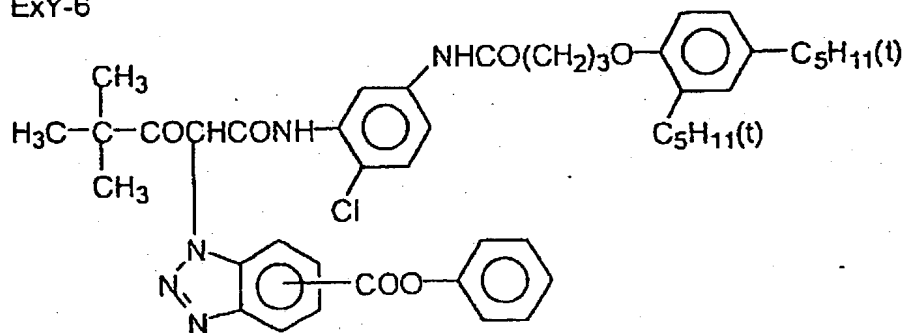
ExY-2



ExY-5



ExY-6

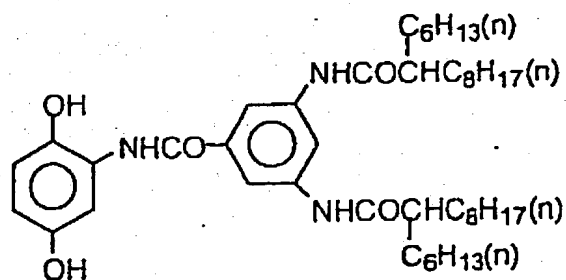




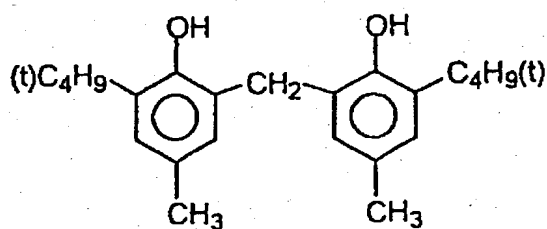
【 0 2 5 5 】

【 化 2 6 】

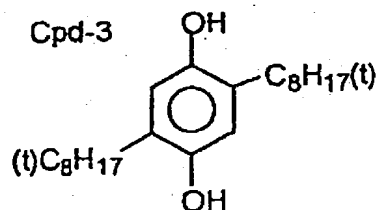
Cpd-1



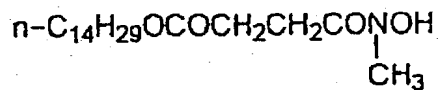
Cpd-2



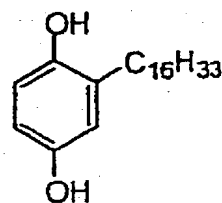
Cpd-3



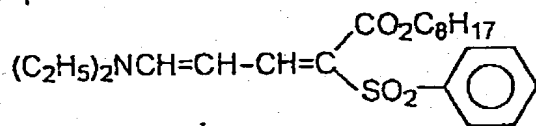
Cpd-4



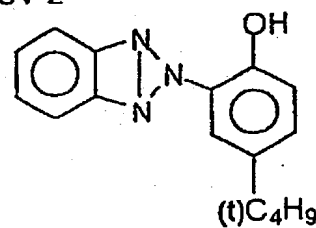
Cpd-5



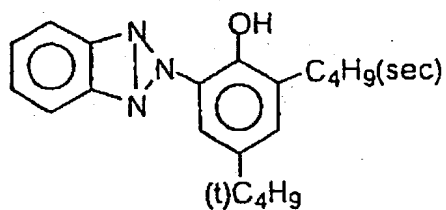
UV-1



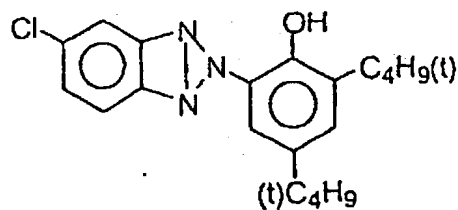
UV-2



UV-3



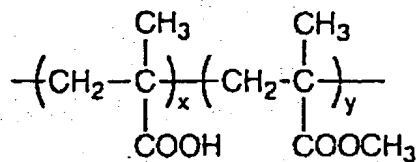
UV-4



【0256】

【化27】

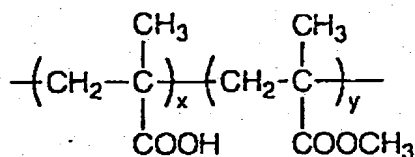
B-1



$x/y=10/90$  (重量比)

平均分子量：約35,000

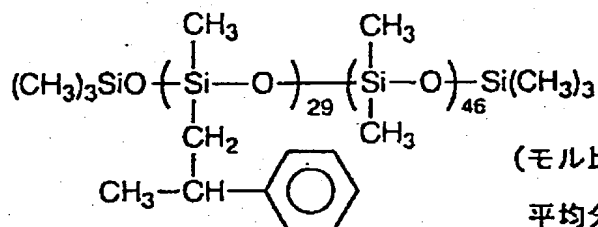
B-2



$x/y=40/60$  (重量比)

平均分子量：約20,000

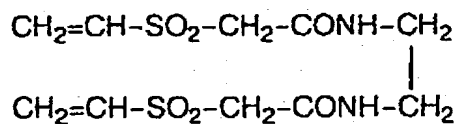
B-3



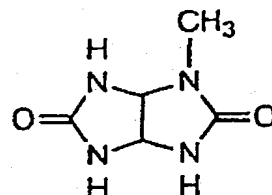
(モル比)

平均分子量：約8,000

H-1



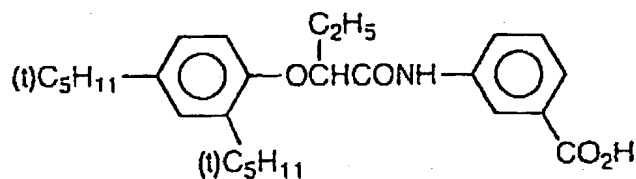
S-1



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

HBS-3

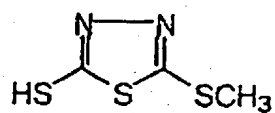


HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

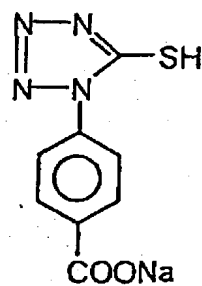
【 0 2 5 7 】

【 化 2 8 】

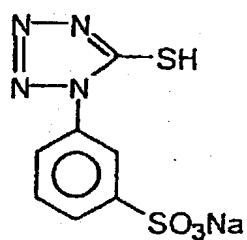
F-1



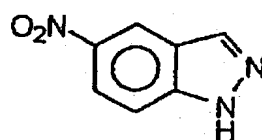
F-2



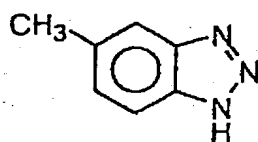
F-3



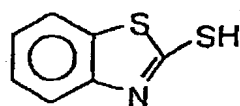
F-4



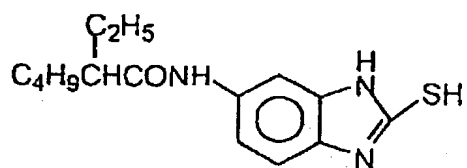
F-5



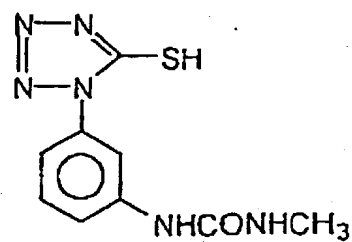
F-6



F-7



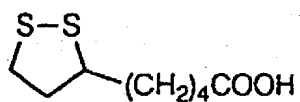
F-8



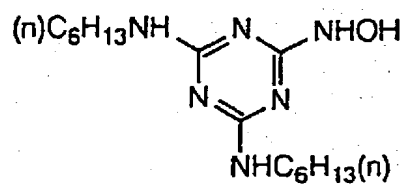
【 0 2 5 8 】

【化 2 9】

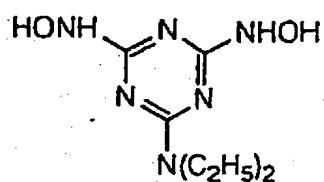
F-9



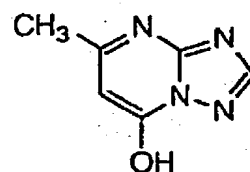
F-10



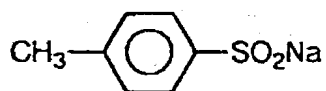
F-11



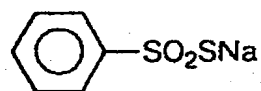
F-12



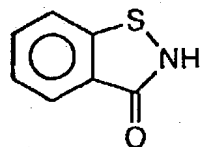
F-13



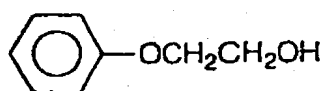
F-14



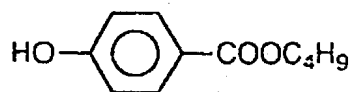
F-15



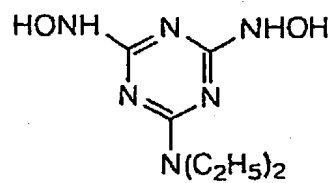
F-16



F-17



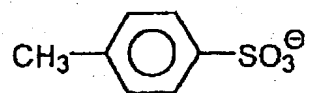
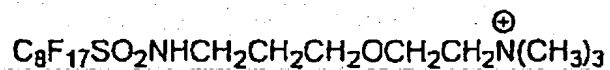
F-18



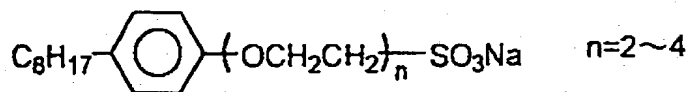
【 0 2 5 9】

【化 3 0】

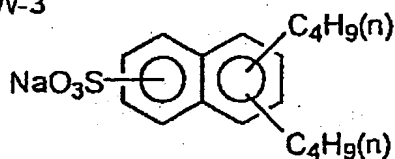
W-1



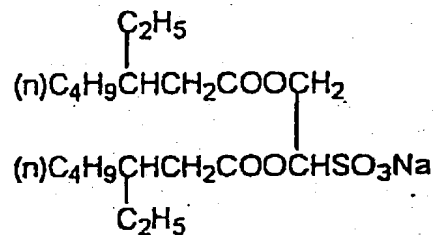
W-2



W-3



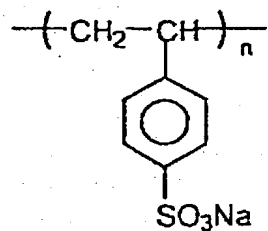
W-5



W-4

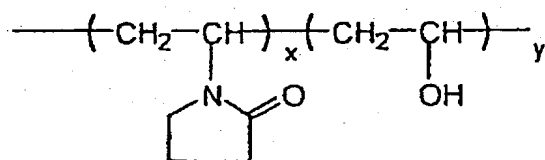


B-4



平均分子量：約750,000

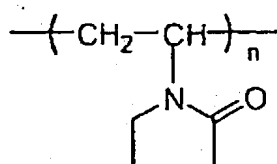
B-5



$x/y=70/30$  (重量比)

平均分子量：約17,000

B-6

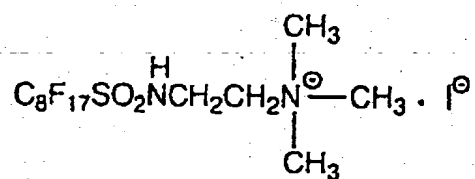


平均分子量：約10,000

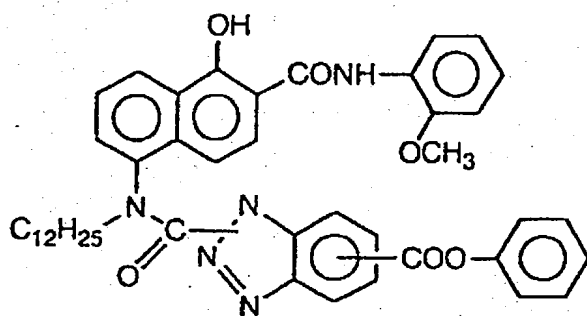
【0 2 6 0】

【化 3 1】

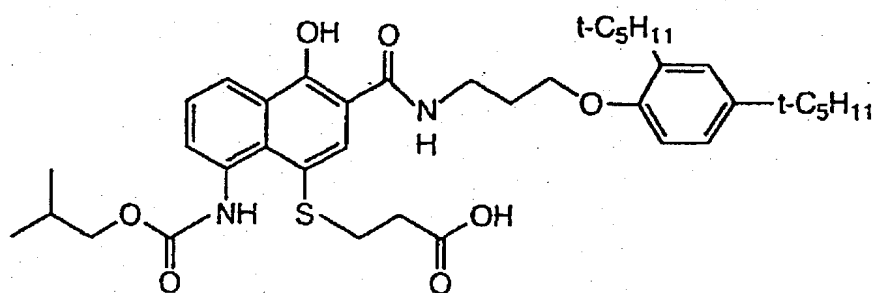
W-6



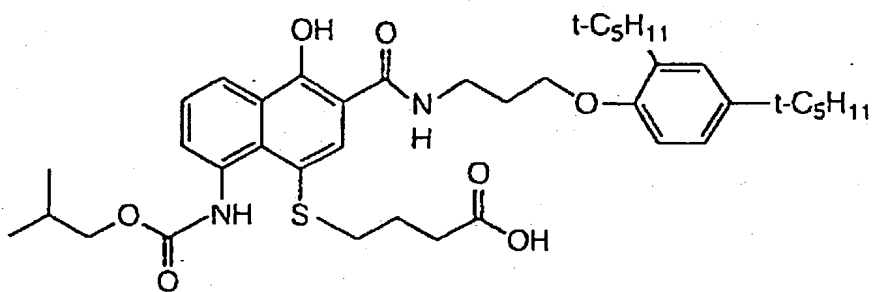
Cpd-6



Cpd-7



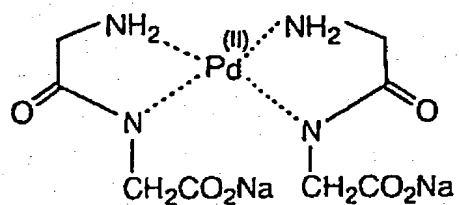
Cpd-8



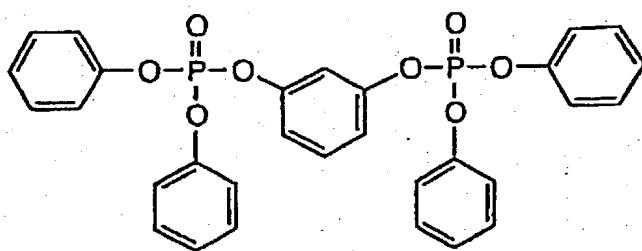
【0 2 6 1】

【化 3 2】

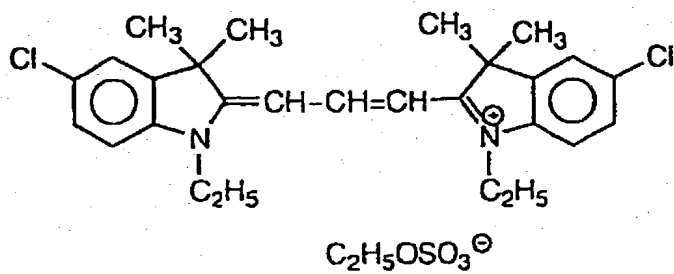
Cpd-9



HBS-5



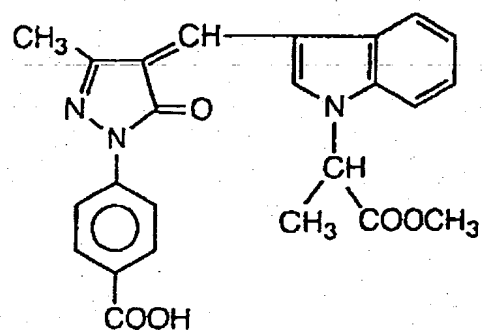
ExF-1



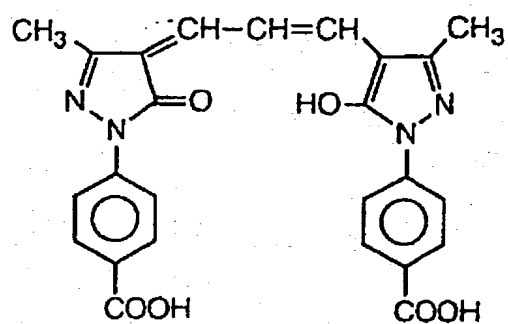
【 0 2 6 2 】

【化 3 3】

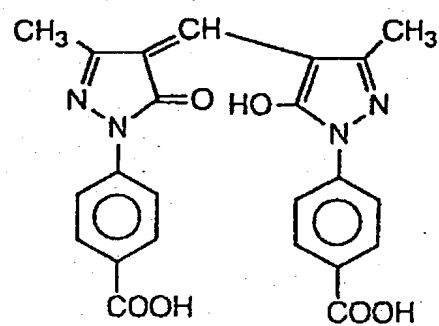
ExF-2



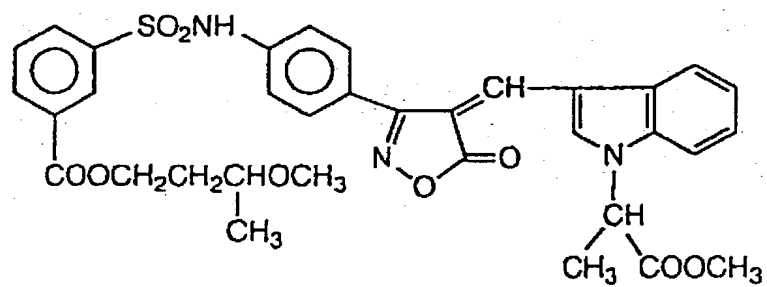
ExF-4



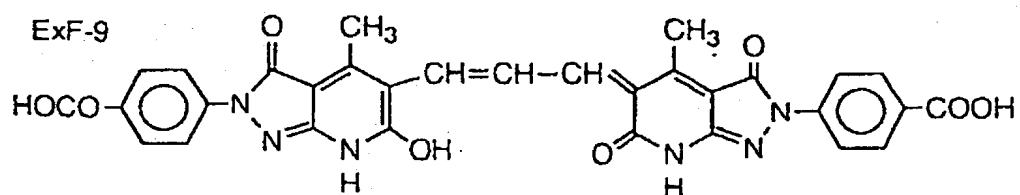
ExF-5



ExF-7



ExF-9



【0 2 6 3】



以上の通りに作成したカラーネガ感光材料を、試料 101 とする。

【0264】

以上のように調製したカラーネガフィルム試料 101 を ISO1007 規格に従った 135-24Ex (通常の 35 ミリ、24 枚撮りのパトローネ入り) の形態に加工して使用した。

【0265】

2. 現像処理

(1) 本発明例-1 の現像処理

本発明の方法の現像処理及び画像情報読み取り装置として富士写真フィルム(株)製自動現像機 FP-363SC に画像読み取り装置及び中間加熱乾燥部を設けるなど下記の改造を行った実験用の画像読み取り装置付き現像処理装置と下記の現像処理仕様によって現像処理と画像情報の読み取りを行った。すなわち、富士写真フィルム(株)製自動現像機 FP-363SC の漂白槽を停止液の塗り付け槽に変更し、さらにこの塗り付け槽からスクイジブレードを経たフィルムを取り出し可能とする搬送経路を設け、さらに搬送経路上にリザーバーと第一画像情報読み取り部、加熱乾燥部、続いてリザーバーと第二画像情報読み取り部をこの順に配置し、さらにこの搬送経路は第二画像情報読み取り部から読み取り済みのフィルムを排出する経路と現像処理装置の脱銀処理槽に返送する経路を選択できるように変更を行った。

【0266】

したがってこの装置におけるカラーフィルムの流れは、次のようになる。すなわちカラーフィルムは、現像槽で現像が行われたのち、停止液の塗り付け槽で現像の停止が行われ、塗り付け槽から搬送機構によって送り出され、リザーバーを経て第一画像情報読み取り部に到達し、第一画像情報の読み取りが行われる。この読み取りののち、カラーフィルムは、搬送機構によって加熱乾燥部に到達して乾燥が行われる。乾燥されたカラーフィルムは搬送経路にしたがってリザーバーを経て第二画像情報読み取り部に到達して透過光による第 2 画像情報の読み取りが行われる。

【0267】

加熱乾燥部には、図 3 によって示した赤外線乾燥とヒートローラーによる接触電熱乾燥の併用乾燥装置を設け、乾燥温度が図 3 の温度センサ 1 8 5 が 8 0 ° C を示すように設定されている。このときの乾燥時間は加熱室 1 8 7 が 7 秒、状態調節室 1 9 0 の通過時間が 1 0 秒で、合計 1 7 秒の急速乾燥である。

## 【 0 2 6 8 】

この 2 通りの読み取りが行われたカラーフィルムは、本発明の方法においては廃棄してよいが、画像をデジタル画像情報やその情報を出力したカラープリントなどの形で得るほかに、現像済みフィルムも残したい場合のために、この実験用装置では、さらに本来の安定浴槽 ( 1 ) と ( 2 ) が漂白定着槽に変更されて漂白定着液が充填されており、また安定浴槽 ( 3 ) には安定液が充填されている。したがって画像読み取りを終えたフィルムを漂白定着槽で脱銀し、安定浴槽で画像安定化を行って乾燥部を経て市場のカラーラボで処理したものと同一画像品日の現像済みフィルムも得ることができる。ただし、この場合は現像槽には、標準処方かそれに準じるカラー現像液を用いる必要がある。

## 【 0 2 6 9 】

上記の本発明例 - 1 の処理工程は、次の仕様によって行われる。

## (処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3 分 0 5 秒	3 8 . 0 ° C	1 5 ml	1 0 . 3 L
停止	1 0 秒	3 8 . 0 ° C	1 0 ml	塗り付け
第一画像情報読み取り				
加熱乾燥	1 7 秒	8 0 . 0 ° C ( 最高温度 )		
第二画像情報読み取り				

\* 補充量は感光材料 3 5 mm 幅 1 . 1 m 当たり ( 2 4 E x . 1 本相当 )

## 【 0 2 7 0 】

以下に処理液の組成を示す。

## (発色現像液)

	タンク液 ( g )	補充液 ( g )
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	4.0
4、5 - ジヒドロキシベンゼン - 1, 3 - ジスルホン酸ナトリウム		

	8.0	9.0
ヒドロキシルアミン	1.8	2.7
亜硫酸ナトリウム	4.0	9.0
ジエチレングリコール	10.0	17.0
炭酸カリウム	39.0	59.0
エチレン尿素	3.0	5.5
臭化カリウム	1.3	—
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)		
アミノ] アニリン硫酸塩	4.7	11.4
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)		
	10.07	10.26

【0271】

(停止液) タンク液、補充液は共通

酢酸	30.0g
水を加えて	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	2.5 ~ 3.5

【0272】

以下は本発明の処理工程ではなく、付加的な処理用のものである。

(漂白定着液) タンク液 (mol) 補充液 (mol)

2- {[1-(カルボキシエチル)-カルボキシエチルアミノ] エチル} -		
カルボキシメチルアミノ安息香酸鉄(III) アンモニウム一水塩		
	0.08	0.13
エチレンジアミン四酢酸鉄(III) アンモニウム二水塩		
	0.10	0.17
チオ硫酸アンモニウム (700 g/L)	300 ml	495 ml
沃化アンモニウム	2.0 g	—
亜硫酸アンモニウム	0.10	0.17
メタカルボキシベンゼンスルフィン酸	0.05	0.09

コハク酸	0. 1 0	0. 1 7
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H (アンモニア水と硝酸で調整)	6. 0	5. 5

## 【0 2 7 3】

(安定液)

タンク液、補充液共通

p - トルエンスルフィン酸ナトリウム	0. 0 3 g
p - ノニルフェノキシポリグリシドール (グリシドール平均重合度 1 0)	0. 4 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 0 5 g
1, 2, 4 - トリアゾール	1. 3 g
1, 4 - ビス (1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イルメチル) ピペラジン	0. 7 5 g
1, 2 - ベンゾイソチアゾリン - 3 - オン	0. 1 0 g
水を加えて	1. 0 L
p H	8. 5

## 【0 2 7 4】

## (2) 比較例 - 1 の現像処理

本発明例 - 1 と同じ現像処理装置を用いて同じ現像と塗り付け処理を施したが、画像情報読み取りと画像処理を行うことなく後述の面露光方式のプリンタープロセサーでカラープリントを作成した。

## (3) 比較例 - 2 の現像処理

本発明例 - 1 と同じ現像処理装置を用い、加熱乾燥部を省略 (搬送経路を短絡) した以外は本発明例 - 1 の方法にしたがってカラープリントを作成した。

## 【0 2 7 5】

## (4) 参考例 (標準現像処理)

本発明例に示す方法によって得られた画像の品質がカラー写真市場で通常行われる汎用処理で得られる画像品質と同等であることを示すために参考例として前述した標準処理による現像も行った。標準処理は、下記のカラーネガ用現像機と処理仕様によって現像処理を行った。すなわち、自動現像機としては、富士写真

フィルム（株）製自動現像機 F P - 3 6 3 S C を用い、処理工程及び処理液組成は以下の仕様のものである。

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	38.0℃	15ミリリットル	10.3リットル
漂 白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	3.6リットル
定 着(1)	50秒	38.0℃	—	3.6リットル
定 着(2)	50秒	38.0℃	7.5ミリリットル	3.6リットル
安 定(1)	20秒	38.0℃	—	1.9リットル
安 定(2)	20秒	38.0℃	—	1.9リットル
安 定(3)	20秒	38.0℃	30ミリリットル	1.9リットル
乾 燥	1分30秒	60℃		

\* 補充量は感光材料 3 5 m m 巾 1 . 1 m 当たり ( 2 4 E x . 1 本相当)

【 0 2 7 6 】

安定液は ( 3 ) → ( 2 ) → ( 1 ) への向流方式であり、定着液も ( 2 ) から ( 1 ) への向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 m m 巾 1 . 1 m 当たりそれぞれ 2 . 5 ミリリットル、 2 . 0 ミリリットル、 2 . 0 ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【 0 2 7 7 】

以下に処理液の組成を示す。

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	4.0
4、5－ジヒドロキシベンゼン－1，3－ジスルホン酸ナトリウム	8.0	9.0
ヒドロキシルアミン	1.8	2.7
亜硫酸ナトリウム	4.0	9.0
ジエチレングリコール	10.0	17.0

炭酸カリウム	39.0	59.0
エチレン尿素	3.0	5.5
臭化カリウム	1.3	—
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	4.7	11.4
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
p H (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.07	10.26

【0278】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	128	180
臭化アンモニウム	50	70
コハク酸	30	50
イミダゾール	20	30
マレイン酸	40	60
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
p H [アンモニア水で調製]	4.4	4.0

【0279】

(定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
重亜硫酸アンモニウム (72%溶液)	20	80
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/リットル)	280 ミリリットル	1000 ミリリットル
イミダゾール	5	45
2-(N,N-ジメチル) エチルアミノメルカプトテトラゾール	1.0	3.0
エチレンジアミン四酢酸	8	12
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
p H [アンモニア水、酢酸で調製]	7.0	7.0

## 【0 2 8 0】

(安定液) タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
p-ノニルフェノキシポリグリシドール	
(グリシドール平均重合度 1 0)	0.4
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)	
ピペラジン	0.75
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	
	0.10
水を加えて	1.0 リットル
p H	8.5

## 【0 2 8 1】

## 3. 画像の読み取りと画像処理

先の図4及び図6で説明した第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2、1 1 4 で読み取った第一及び第二画像情報を、図6で説明したデジタル画像処理部 7 0 でポジ画像を生成しプリンタに出力した。

## 【0 2 8 2】

本発明例-1と比較例-2では、上記の構成で制作された入力用画像を電氣的画像信号に変換し、その信号を入力してポジ画像を作ることができる市販の入力機の例として高速スキャナー/画像処理ワークステーション SP-1 5 0 0 (富士写真フイルム(株)製)、市販の出力機の例としてレーザープリンター/ペーパープロセサー LP-1 5 0 0 SC (富士写真フイルム(株)製フロンティア 3 5 0)を使用した。また、SP-1 5 0 0に関しては、前記画像処理が行えるようにプログラムソフトを変更して使用した。

また、標準処理及び比較例-1には、現在一般的な面露光方式の富士写真フイルム(株)製ミニラボ PP-1 2 5 7 Vを使用した。この装置は現像処理済みカラーネガを透過してカラーペーパー上に焼き付けが行われる同時全面露光方式の

プリンターが搭載され、フィルターの制御でカラーバランスや焼き付け露光量を調節する現在の市場で普通に行われている方式のプリンタープロセサーである。

## 【0283】

本発明例-1、比較例-1及び2、参考例（標準処理）の現像済みフィルムのプリントには、いずれもカラーペーパーとして市販のフジカラーペーパー SUPER FA Type Dを使用し、現像処理は一般用のカラーペーパー処理処方CP-48Sとその処理剤（いずれも富士写真フイルム（株）製）を用いて行った。

## 【0284】

## 4. 写真特性試験の方法

各試験用フィルムにISO5800（カラーネガフィルムの感度測定法）記載の標準C光源による照明のもとで標準露光量、その16倍、64倍のオーバー露光の3水準の露光量で、人物とマクベスチャートを撮影し、上記の現像処理条件と画像処理条件で処理ののち、カラーペーパーに露光を施して現像処理を行い評価用のプリント画像を得た。この評価用画像の色彩度を重点に総合画質を、ランダムに抽出された50人に下記5点法で採点してもらい平均点で評価した。

## 【0285】

- 1点 . . . . . 劣る
- 2点 . . . . . やや劣る
- 3点 . . . . . 普通（日常見慣れているプリント品質と同レベル）
- 4点 . . . . . やや良い
- 5点 . . . . . 良い

## 【0286】

## 5. 試験結果

試験結果を表4に記載した。

## 【0287】



【表 4】

表 4

処理	処理の内容		撮影時の露光量		
	加熱乾燥	画像処理	標準露光	+4 絞り	+6 絞り
本発明-1	あり	あり	3. 7	3. 6	3. 6
比較例-1	あり	なし	1. 3	1. 2	1. 0
比較例-2	なし	あり	2. 8	2. 5	1. 5
参考例	標準現像	なし	3. 4	3. 1	2. 8

【0 2 8 8】

表 4 から判るように、現像処理のみを行って乾燥した比較例-1 のネガは、反射及び透過光での目視のいずれも画像部と非画像部の画像を認めることができたが、非画像部が濃度が高く識別性に欠けていた。カラープリントでは殆ど画像が得られなかった。乾燥しないで第一と第二の読み取りを行い、画像処理を加えた比較例-2 では、改善は認められるが、なおかなり不十分な画像品質であり、とくに+6 絞りという超オーバー露出領域で顕著であった。加熱乾燥を施してから第二画像情報を読み取って画像処理を行った本発明例-1 は、標準処理の参考例とほぼ同等以上の画像品質を有することが示された。しかも本発明例-1 の処理は、工程数が短く標準処理よりも簡易性と迅速性において優れている。かつ脱銀や安定浴用の処理剤も不要という経済的な利点もあった。

【0 2 8 9】

なお、本発明例-1 の現像、加熱乾燥及び画像情報読み取りなどの一連の工程を終えたカラーフィルム（本発明においては廃棄可能してよい）をさらに漂白定着と安定浴処理を施したのち、参考例と同じく面露光方式の富士写真フィルム（株）製ミニラボ P P - 1 2 5 7 V を使用してカラープリントを作成した。このプリントの画像品質評価の結果は、参考例のカラープリントの評価結果と実質的に同じであり、したがって本発明例-1 に使用したカラーフィルムは、脱銀・安定液処理を行うことによってフィルムの保存も可能であることが示された。

【0 2 9 0】

実施例 2

## (1) 本発明例-2

実施例 1 における本発明例-1 のカラー現像工程と加熱乾燥工程を下記の黑白現像・画像読み取り・加熱乾燥工程とその処理処方に変更した以外は、本発明例-1 と同じカラーネガフィルム試料、装置及び方法によって試験を行った。

処理及び読み取り工程と処方の仕様は、つぎのとおりである。

## (処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
黑白現像	60 秒	38.0℃	10 ml	10.3 L
停止	10 秒	38.0℃	10 ml	塗り付け

## 第一画像情報読み取り

加熱乾燥	17 秒	80.0℃ (最高温度)
------	------	--------------

## 第二画像情報読み取り

\* 補充量は感光材料 35 mm 幅 1.1 m 当たり (24 Ex. 1 本相当)

【0291】

## 〔黑白現像液〕

## 〔タンク液〕

ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン酸

・ 5 ナトリウム塩 1.5 g

ジエチレントリアミン五酢酸・ 5 ナトリウム塩 2.0 g

亜硫酸ナトリウム 30 g

ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム 25 g

炭酸カリウム 15 g

重炭酸カリウム 12 g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル

-3-ピラゾリドン 2.0 g

臭化カリウム 2.0 g

チオシアン酸カリウム 1.5 g

ヨウ化カリウム 1.3 mg

ジエチレングリコール 13 g

水を加えて 1000 ミリリットル

pH

9.80

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

なお、補充液は、新調製のタンク液と同じである（母液補充）。

【0292】

（停止液）

実施例1の停止液に同じ。

【0293】

（2）比較例-3

本発明例-2において、加熱乾燥を行わうことなく濡れた状態で第一及び第二の画像読み取りを行った以外は、本発明例-2と同じ方法で現像処理及び画像処理を行って比較例-3を得た。

【0294】

処理終了後、本発明例-2及び比較例-3の各試料を実施例-1同様の方法で画質評価を行った。

試験結果を表5に記載した。

【0295】

【表5】

表5

処理	処理の内容		撮影時の露光量		
	加熱乾燥	画像処理	標準露光	+4絞り	+6絞り
本発明-2	あり	あり	4.0	4.0	3.8
比較例-3	なし	あり	2.5	2.2	1.7

【0296】

表5に示すように、本発明例-2の試料は、表4に前記した参考例と同じ十分の画質であり、比較例-3は、きわめて不満足な評価結果であった。

また表4に示したカラー現像液を用いた本発明例-1と表5の黑白現像液を用いた本発明例-2の比較から、黑白現像液を用いる方が現像処理も迅速であって、得られた画像品質もかぶりの少ないことを反映してよい評価を得ている。また、長期の実験によって低補充量であるにもかかわらず現像液の安定性も高いとい

う結果も得られた。

【0 2 9 7】

### 実施例 3

#### 本発明例 - 3

本発明例 - 2 において、第一画像読み取りを終えたカラーフィルムを取り出して加熱乾燥部を市販の家庭用電子レンジに切り換えて高周波加熱を 1 0、2 0、3 0 秒の 3 水準行い、再び搬送経路に載せて第二画像読み取りを行った以外は、本発明例 - 2 と同じ方法で試験を行い、結果を評価した。なお、空焚き防止のため電磁波照射室の隅には給水した綿を置いた。

加熱時間が 1 0 秒の時点でカラーフィルムの表面は乾燥していた。また、1 0 ～ 3 0 秒の乾燥時間のカラーフィルムの表面には過乾燥の兆候はなく、カールの増加も少なかった。すなわち乾燥負荷の変動に対する許容度が大きいという付加的な利点が認められた。

この試験で得られたカラープリントは、乾燥時間 1 0 ～ 3 0 秒のいずれも実質的に本発明例 - 2 と同等であった。

【0 2 9 8】

#### 【発明の効果】

撮影済みカラーフィルムを現像処理したのち、反射光によって画像情報を読み取り、ついでフィルムを加熱乾燥したのちに透過光によって画像情報を読み取り、両読み取り情報に基づいて赤、青、緑の 2 デジタル画像情報を得る本発明の方法によって、現像処理工程を迅速化することが可能となり、しかも加熱乾燥を行わないで画像を読み取る公知の方法に比較して彩度や階調の優れた品質の画像をえることができる。また、付加的な利点として、処理工程が現像・リンス工程のみで脱銀用や安定浴用の処理剤も不要であって資源節減や環境負荷低減にも寄与する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明の方法の工程の流れを模式的に示すブロック図。

#### 【図 2】

送風乾燥と接触加熱乾燥を併用した本発明における乾燥方法の一態様を示す概略図。

【図 3】

赤外線加熱乾燥と接触加熱乾燥を併用した本発明における乾燥方法の一態様を示す概略図。

【図 4】

第一画像情報読み取り部 1 1 2 の構成を模式的に示すブロック図。

【図 5】

第一画像情報読み取り部 1 1 2 の光源 1 1、8 1 の点灯パターンを示すタイミング図。

【図 6】

第二画像情報読み取り部 1 1 4 の構成を模式的に示すブロック図。

【図 7】

画像生成部 6 0 の構成を示すブロック図。

【図 8】

デジタル画像処理部 7 0 の構成を示すブロック図。

【符号の説明】

F フィルム

1 1、3 1、8 1 光源

1 2、3 2、8 2 ミラー

1 4、3 4、8 4 光量調整ユニット

1 6、3 6、8 6 レンズ

1 5、3 5、8 5 CCDエリアセンサ

1 7、3 7、8 7 増幅器

1 8、3 8、8 8 A/D変換器

1 9、3 9、8 9 CCD補正手段

2 0、4 0、9 0 ログ変換器

2 1、4 1、9 1 インターフェース

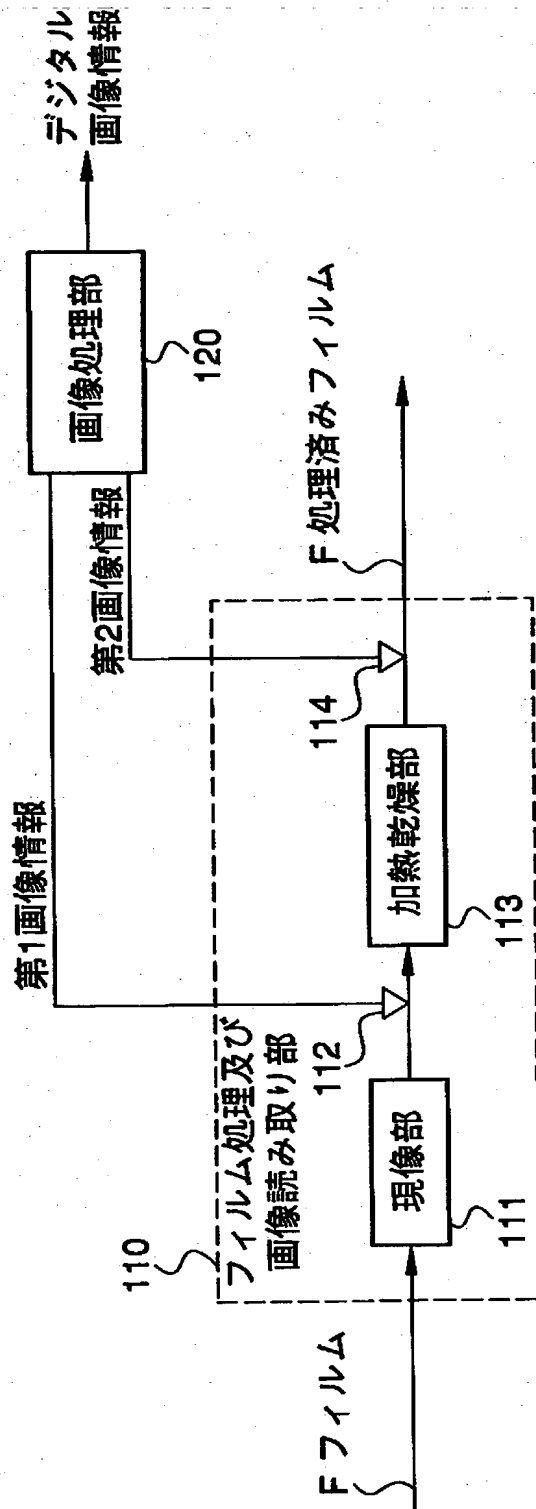
6 0 画像生成部

- 61、62、63 メモリ
- 64 線形変換部
- 65 加算部
- 70 デジタル画像処理部
- 71 デジタルカメラ
- 72 スキャナ
- 73 フロッピドライブ
- 74 MO (CD)
- 75 モデム
- 76 画像メモリ
- 77 色階調処理部
- 78 ハイパートーン処理部
- 79 ハイパーシャープネス処理部
- 110 フィルム処理及び画像読み取り部
- 111 現像部
- 112 第一画像情報読み取り部
- 113 加熱乾燥部
- 114 第二画像情報読み取り部
- 120 画像処理部
- 124、125、126 対向ローラー
- 124A、126A 加熱ローラー
- 128 ベルトコンベヤ
- 131 ローラ
- 144 ヒートローラ
- 160 乾燥風ノズル
- 162、163 細孔スリット
- 165 温風加熱器
- 180 加熱乾燥部
- 184 温度センサ

- 1 8 5 湿度センサ
- 1 8 6 遮蔽板
- 1 8 7 加熱部
- 1 8 8 赤外線ランプ
- 1 8 9 反射板
- 1 9 0 状態調節チャンバー
- 1 9 1 テンションローラ

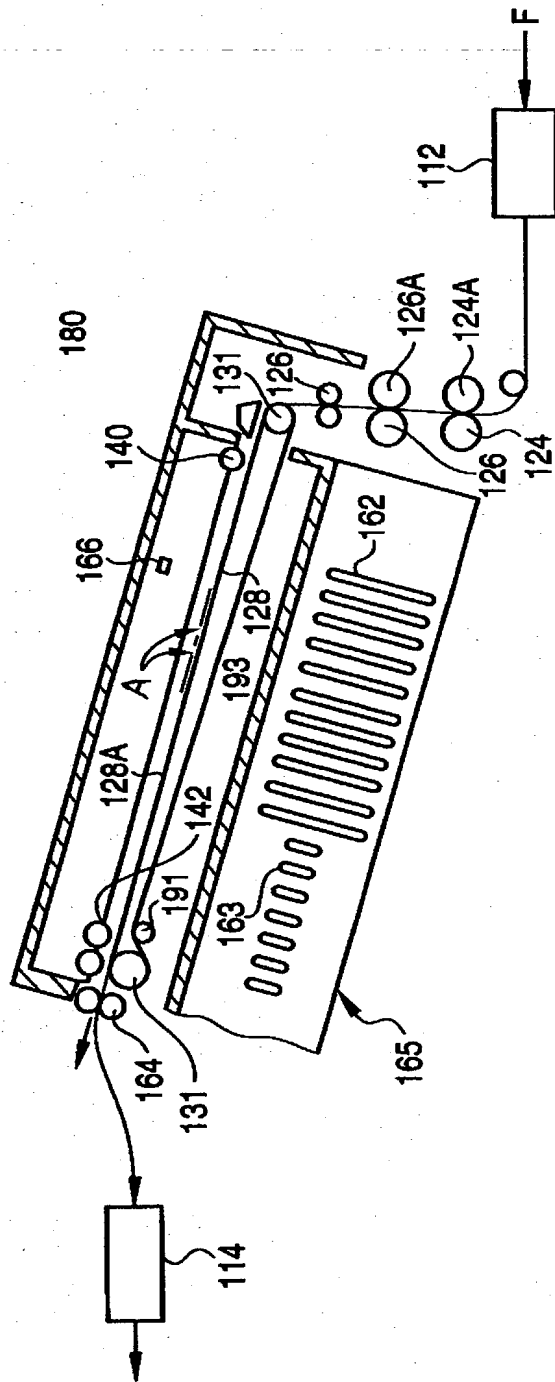
【書類名】 図面

【図 1】

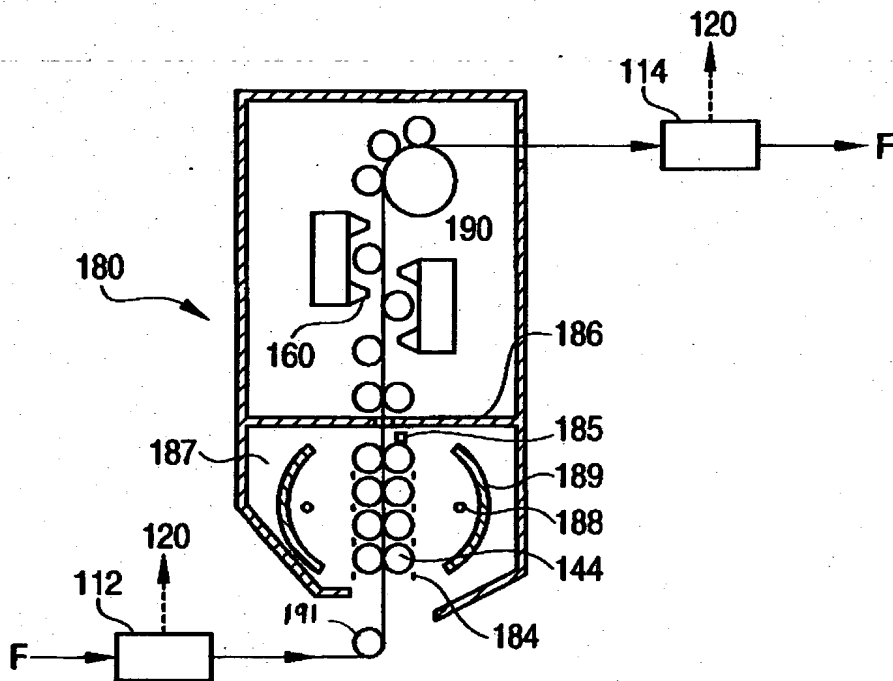




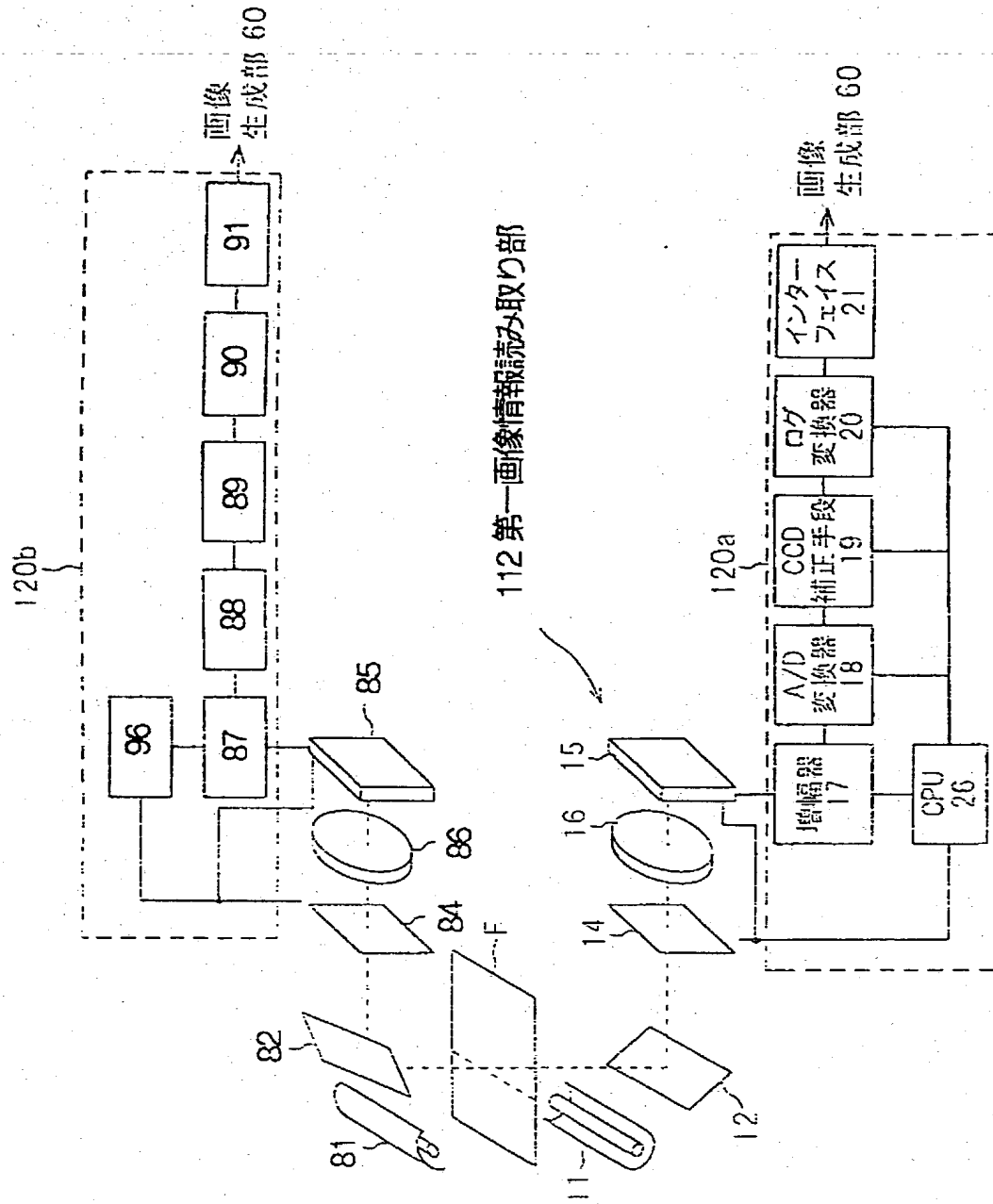
【图 2】



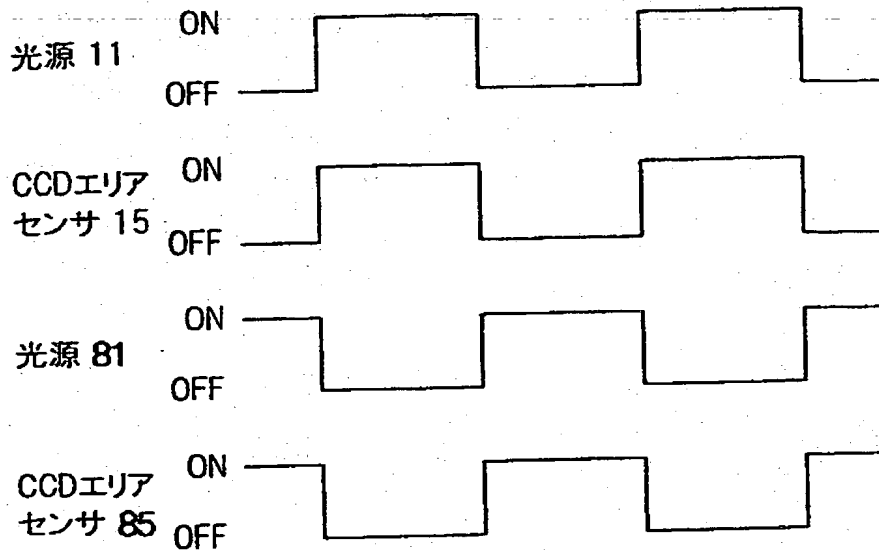
【図 3】



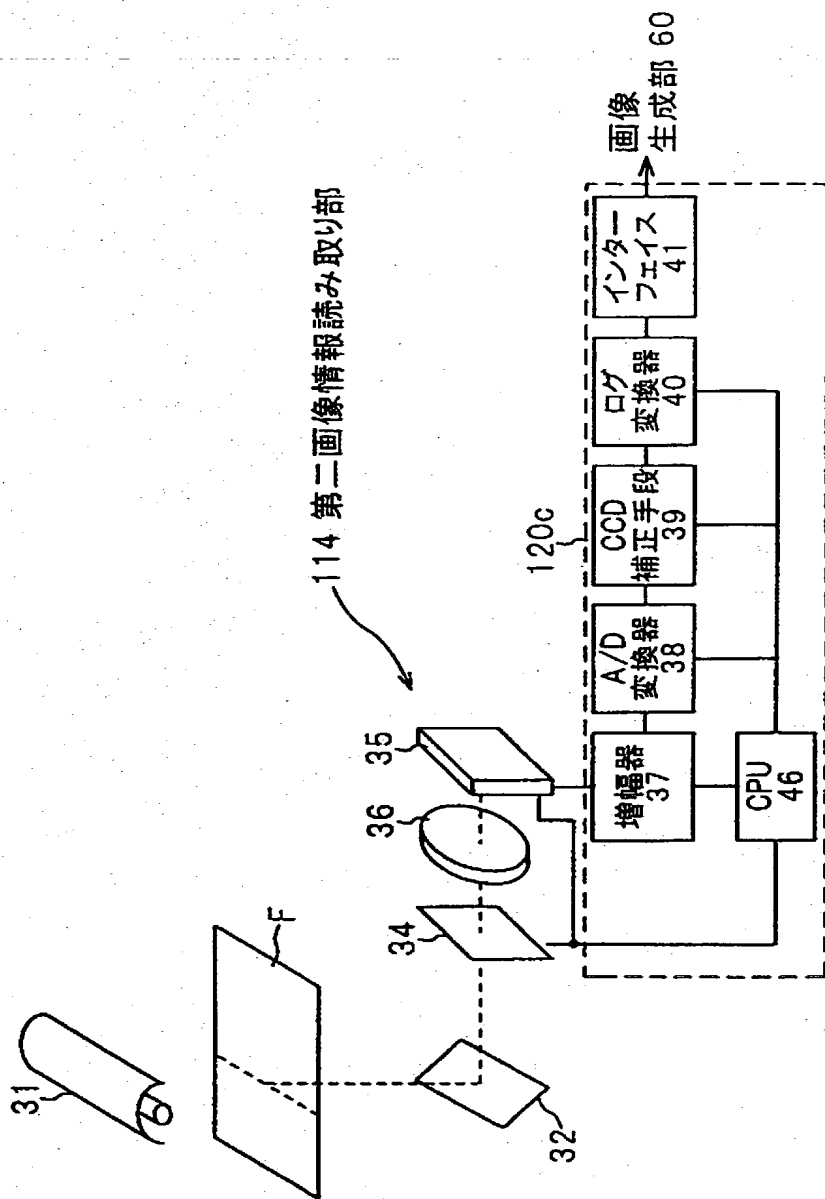
【図 4】



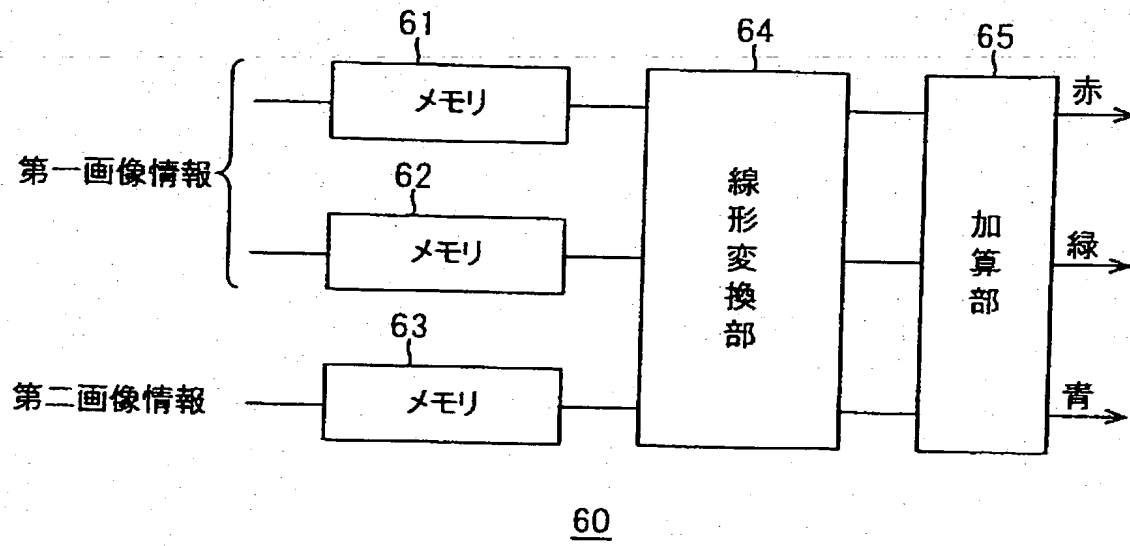
【図 5】



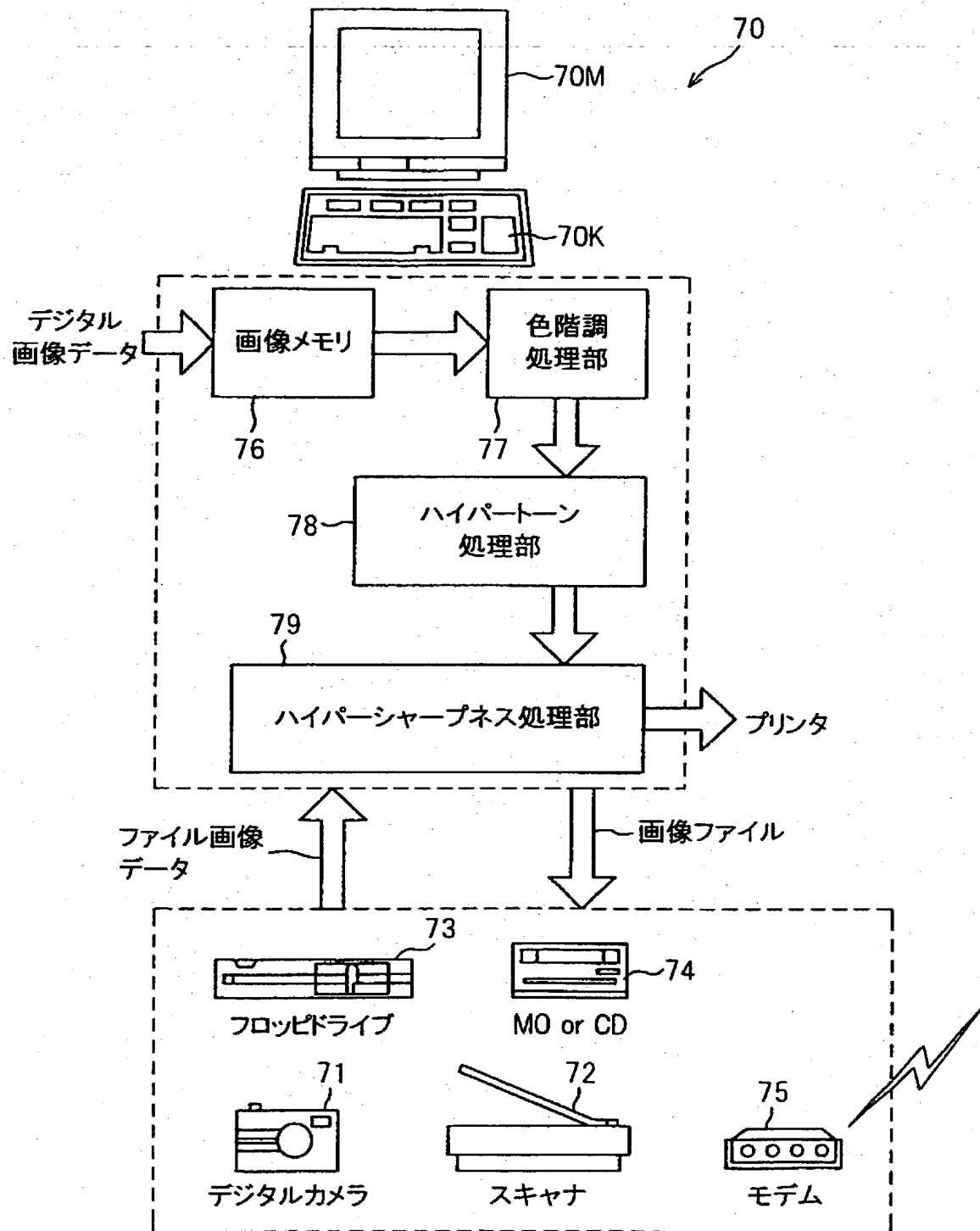
【図6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 撮影済みカラーフィルムからデジタルカラー画像情報を簡易かつ迅速に得る画像形成方法を提示すること。さらにカラーフィルムの撮影ラチチュードを維持してオーバー露光にも実用的な彩度を有するカラー画像が得られる画像形成方法を提示すること。

【解決手段】 カラー写真感光材料に現像処理を施し、得られた画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取ったのち、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取り、読み取った第一及び第二の画像情報を電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、該第一及び第二の画像情報の読み取り操作の間において該感光材料を乾燥することを特徴とするカラー画像形成方法。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社